

OM IMIDOSULFONSYRAN.

AKADEMISK AFHANDLING,

SOM MED

VIDTBERÖMDA FILOSOFISKA FAKULTETENS I LUND TILLSTÅND

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

AF

EMIL BERGLUND.

ONSDAGEN DEN 12 APRIL KL. 10 F. M.

Å CHEMISKA AUDITORIET.

LUND, 1876,

FR. BERLINGS BOKTRYCKERI OCH STILGJUTERI.

Med namnet "Svafvelqväfvesyror" har man betecknat en grupp af, som det synes, ofta inveckladt sammansatta kroppar, hvilka, förutom syre och väte, innehålla svafvel och qväfve på ett egendomligt sätt förenade. Dessa kroppar hafva redan för flera årtionden tillbaka varit föremål för undersökning. Redan i början af 1830-talet framställde nemligen Heinrich Rose, sysselsatt med studiet af ammoniak, genom inverkan af densamma på svafvelsyreanhydrid den då s. k. "vattenfria svafvelsyrade ammoniaken," och några år senare offentliggjorde Fremy sina undersökningar om svafvelsyrlighets och salpetersyrlighets inverkan på hvarandra vid närvaro af en stark bas. Det är ganska naturligt, att alla dessa kroppars sammansättning, med den tidens ännu jemförelsevis outvecklade kemiska teorier, erhöi en temligen otillfredsställande förklaring, och ännu naturligare måste det af samma skäl förefalla, att man icke i de på så olika vägar framställda ämnena kunde förmoda kroppar af liknande sammansättning. — Roses arbeten hafva fullföljts af Jaquelin och senast af Woronin, Fremys hufvudsakligen af Claus och Koch. Då de i det följande närmare omnämnda undersökningarna i första hand komma att sluta sig till de af Rose påbörjade, torde lämpligen en kortfattad historik öfver den s. k. vattenfria svafvelsyrade ammoniaken förutskickas. I hvilket förhållande denna och derur deriverade kroppar kan komma att stå till de af Fremy, Claus och Koch undersökta, skall efteråt behandlas.

Såsom redan blifvit antydt, framställdes den vattenfria svafvelsyrade ammoniaken först af H. Rose i början af 1830-talet genom inverkan af torr ammoniakgas på svafvelsyreanhydrid ¹⁾. Det speciella förfaringssätt han i och för framställandet

¹⁾ Pogg. Ann. B. 32 s. 81.

använde kunde emellertid icke leda till någon särdeles ren produkt. Han lät nemligen svafvelsyreanhydriden, utbredd såsom ett tunt lager på insidan af en glasballong, påverkas af ammoniak. Under sådana förhållanden angripes väl ytan af anhydriden fullständigt, men de djupare liggande partierna öfvergå, såsom Rose anmärker, till en glasartad förening eller blandning af svafvelsyreanhydrid och vattenfri svafvelsyrad ammoniak, hvilken i sin ursprungliga form envist motstår hvarje inverkan af ammoniak. Endast pulveriserad öfvergår den något så när fullständigt till det åsyftade ämnet. Men pulveriserandet medför betydande vanskligheter då ett fullständigt afhållande af fuktighet är så godt som omöjligt, men dock påtagligen ett nödvändigt vilkor för erhållande af ren produkt. — Också visa analyserna, att det af Rose undersökta och såsom vattenfri svafvelsyrad ammoniak betecknade ämnet varit af ganska vexlande sammansättning. Den i flera analyser bestämda svafvelsyrehalten vexlar mellan 69,59 % och 73,84 %; ammoniaken är i endast en analys bestämd till 29,29 %. Ur dessa data beräknas formeln $\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$ som fordrar 70,03 % SO^3 och 29,97 % H^3N . Med afseende på den vattenfria svafvelsyrade ammoniakens egenskaper anföres, att densamma är löslig i vatten och kristalliserbar. Anmärkningsvärdt är, att någon analys på den kristalliserade formen icke anföres. Vattenlösningen fälles genast, fastän obetydligt af bariumklorid. Fällningen ökas så småningom, men hela svafvelsyrehalten kan icke ens efter mycket lång inverkan på detta sätt utfällas. Strontiumklorid och kalciumklorid föranleda först efter en tid bildningen af sulfat. Uppvärmning och tillsats af klorvätesyra underlätta svafvelsyrans utfällande. Med afseende på kroppens rationella konstitution anföres formeln $\text{H}^2\text{N}, \text{SO}^3 + \text{HO}$.

I en några år senare utgifven afhandling ¹⁾ fullständigar Rose sina uppgifter rörande den vattenfria svafvelsyrade ammoniaken, likväl hufvudsakligast hvad beträffar den kristalliserade modifikationens framställning ur den vid den ursprungliga beredningen erhållna glasartade biprodukten. Dessutom förklaras den i föregående afhandling föreslagna formeln $\text{H}^2\text{N}, \text{SO}^3 + \text{HO}$ ogiltig på grund af olikheten med den då nyligen af Regnault framställda Sulfamiden NH^2, SO^2 ²⁾. En noggran kristallografisk bestämning, utförd af G. Rose, bifogas. Eget nog anföres icke heller här någon analys på den kristalliserade modifikationen.

¹⁾ Pogg. Ann. B. 47 s. 471.

²⁾ Den verkliga sulfamiden uppkommer jemte ammoniumklorid, om klorsulfuryl i köld mätas med torr ammoniakgas: $\text{ClSO}^2\text{Cl} + 4\text{H}^3\text{N} = 2\text{H}^4\text{NCl} + \text{H}^2\text{NSO}^2\text{NH}^2$. Sulfamiden har visserligen icke kunnat isoleras, men dess existens kan icke betvivlas. Från vattenfri svafvelsyrad ammoniak skiljer hon sig särskildt genom sin egenhet att vara löslig i alkohol. (Ann. Phys. et Chim. B. 69. s. 170.)

I en sista år 1840 utgifven afhandling ¹⁾ sammanfattar slutligen Rose resultaten af alla sina undersökningar om den vattenfria svafvelsyrade ammoniak, eller, som han numera benämner densamma, "Sulphatammon." Han anser denna kropp kunna uppträda i två isomera modifikation, båda sålunda med empiriska formeln $\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$, och benämner dem: Sulphatammon och Parasulphatammon. Dessutom tillägges, under benämningen "das zerfliessliche Salz," en tredje hithörande kropp, sammansatt enligt formeln $\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3 + \frac{1}{2}\text{HO}$. Sulphatammon är den ursprungliga produkt, som erhålles vid svafvelsyreanhydridens behandling med öfverskjutande ammoniak. De båda öfriga kropparna uppkomma vid den föregåendes behandling med vatten. Ur den erhållna lösningen utkristalliserar först parasulphatammon och ur moderluten erhålles "das zerfliessliche Salz." Denna senare kropp är närmast en omsättningsprodukt af parasulphatammon, till hvilket ämne sulphatammon vid påverkan af vatten i första hand öfvergår.

Med afseende på dessa kroppars egenskaper anföres följande: Sulphatammon har fullständigt egenskaperna af den förut såsom vattenfri svafvelsyrad ammoniak betecknade kroppen och såsom särskildt kännetecknande framhålles dess egenskap att *genast* fälla en lösning af bariumklorid, men deremot först *efter en tid* en lösning af strontium- eller kalciumsalt. Parasulphatammon skiljer sig endast eller åtminstone hufvudsakligast från den föregående modifikationen derigenom, att densamma med bariumklorid först *efter en tid* börjar utfälla bariumsulfat. De på analys grundade skäl enligt hvilka parasulphatammon skulle vara isomer med sulphatammon äro hemtade från endast två svafvelsyrebestämningar utförda, som det synes, efter en något osäker method. Hvad slutligen beträffar "das zerfliessliche Salz," så skiljer sig detta, som nämdt, först och främst genom sin sammansättning från de båda föregående. Äfven egenskaperna äro olika, då t. o. m. strontiumklorid i den ifrågavarande kroppens lösning genast utfaller sulfat. De analytiska bestämningarne äro i detta fall såsom i föregående, ganska ofullständiga.

Af den gjorda framställningen synes, att Rose med full bestämdhet uppställer empiriska formeln $\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$ för den vattenfria svafvelsyrade ammoniak. Huruvida och under hvilka förhållanden denna formel kan anses riktig och huruvida de uppgifna olika modifikationerna af den ifrågavarande kroppen verkligen kunna anses existera skall i det följande (sid 7) närmare beröras.

Några år efter det Rose slutat sina undersökningar upptogos desamma af Jaquelin, som i sin afhandling: "Mémoire sur la combinaison de l'acide sulfurique et

¹⁾ Pogg. Ann. B. 49, s. 183.

de l'ammoniaque anhydres" ¹⁾ lemnade högst viktiga bidrag till frågans utredande. Jaquelin framställde den vattenfria svafvelsyrade ammoniak, som han benämner "Sulfamid," enligt en betydligt fullkomligare method än den af Rose följda. Han lämnar ammoniak i öfverskott inverka på *gasformig* svafvelsyreanhydrid. Den bildade produkten upphettades till smältning, hvilket med tillbörlig försigtighet kan försiggå utan sönderdelning, och ammoniak inleddes i den smälta massan. ²⁾ Det på sådant sätt erhållna ämnet var af fullkomligt konstant sammansättning och till sina egenskaper öfverensstämmande med Roses parasulphatammon. Det är således lättlösligt i vatten och kristalliserar i väl utbildade vattenfria kristaller; lösningen ger till en början ingen fällning med bariumklorid. De talrika och, som det synes, med mycken omsorg utförda analyserna gifva i medeltal 24,60 % H^3N och 75,40 % SO^3 . Härur beräknas formeln $3H^3N, 4SO^3$, en formel, som bekräftas såväl af Woronins senare undersökningar, som af de i den följande framställningen omnämnda. Att icke desto mindre det af Jaquelin framställda ämnet i hufvudsak är identiskt med Roses vattenfria svafvelsyrade ammoniak, framgår tydligt af likheten i såväl bildningssätt som reaktioner. Ett försök att förklara de skenbara olikheterna skall i det följande anföras.

Jaquelin har framställt några derivat af "sulfamiden" af hvilka dock endast ett till sin sammansättning blifvit bestämdt. Om man till en ammoniakalisk lösning af bariumklorid sätter en lösning af "sulfamid," så bildas en ymnig, hvit fällning, hvars sammansättning enligt Jaquelins analyser är $3SO^3, NH^3, 2BaO$. Denna fällning är ytterst lättlöslig i klorvätesyra, och den erhållna lösningen afsätter inom kort små glänsande kristaller. Deras sammansättning omnämnes icke, men är naturligtvis identisk med det längre fram beskrifna neutrala bariumsaltets. Likaledes ger "sulfamiden" i en lösning af basiskt blyacetat upphof åt en fällning, som dock till sin sammansättning icke blifvit närmare bestämd. Uppslammas densamma i vatten och behandlas med vätesvafva, så erhålles en syra, innehållande elementerna af ammoniak och svafvelsyra och hvilken, neutraliserad med bariumhydrat, lemnar ett kristalliserande salt. Också här saknas såväl formler som analytiska bestämningar. Jaquelin lemnar för öfrigt åsido alla försök att förklara "sulfamidens" konstitution, hvilken onekligen med den af honom funna empiriska formeln måste förefalla att vara ganska invecklad.

¹⁾ Ann. d. Chim. et de Phys. T. VIII. 3 ser. s. 293.

²⁾ Smältningen har till ändamål dels att underlätta ammoniakens inverkan på möjligen oförändrad svafvelsyreanhydrid, dels att utdrifva den "något vexlande mängd ammoniak," som städse vidhänger den först erhållna produkten.

Vi skola slutligen med några ord omnämna Woronins undersökningar, hvilka äro de sista, som, mig veterligen, i ifrågavarande fall blifvit gjorda. De synas hufvudsakligen vara af theoretiskt intresse. Då jag, tyvärr, icke haft tillfälle att se originalafhandlingen, ¹⁾ måste jag inskränka mig till omnämmandet af de referat deraf, som funnits att tillgå ²⁾. Woronin framställer den ifrågavarande kroppen genom inverkan af torr ammoniakgas på gasformig svafvelsyreanhydrid och förklarar den på detta sätt erhållna produkten i hufvudsak vara "sulfaminsyrad ammoniumoxid." Formeln uppgifves icke, men måste tydligen, atomistiskt skrifven, vara $H^4N.O.SO^2NH^2$ en formel, som fullständigt öfverensstämmer med den af Rose uppgifna empiriska $H^3N.SO^3$. — Behandlas densamma med vatten, så erhålles vid afdunstning kristaller af "sur sulfaminsyrad ammoniumoxid," sammansatt enligt formeln $SO^3NH^2(NH^4) + SO^3NH^2(H)$. Detta salt är till sin procentiska sammansättning äfvensom till egenskaper fullkomligt öfverensstämmande med Jaquelins "sulfamid" och utan tvifvel också med Roses parasulphatammon. En vattenlösning af densamma ger, på samma sätt som den förra kroppen, i en ammoniakalisk lösning af bariumklorid upphof åt en hvit fällning, hvilken förklaras vara "basisk sulfaminsyrad baryt." Någon formel för densamma uppgifves dock icke. Behandlas detta basiska salt med en lämplig mängd svafvelsyra, så öfvergår det till lösligt kristalliserande neutralt barytsalt. Formeln uppgifves, som det synes, med en blandning af equivalent- och atomtecken för de ingående elementerna, olika: $S^2O^6NH^2Ba$; SO^3NH^2Ba ; SO^3NH^2Ba ; men måste, för så vidt den skall uttrycka neutral sulfaminsyrad baryt, atomistiskt skrifven vara: $Ba.O^2.(SO^2)^2(NH^2)^2$. Några analytiska bestämningar anföras, tyvärr, icke. Ur det neutrala baryumsaltet kan vid behandling med kaliumsulfat erhållas ett kristalliserande kaliumsalt, hvars sammansättning likväl förbigås.

Såsom det väsentligaste resultatet af Woronins undersökningar framgår således, att den i den "vattenfria svafvelsyrade ammoniaken fungerande syran skulle vara *sulfaminsyra*. Hvilka de närmare skälen för denna uppfattning äro, har jag ur de referat af Woronins afhandling, som jag haft till mitt förfogande, icke kunnat inhemta. Att empiriska formeln $H^3N.SO^3$ för den ursprungligast erhållna produkten kunnat gifva stöd åt en sådan åsigt är lätt insedt. Att emellertid snart sagdt alla andra skäl tala deremot skall i det följande visas.

Efter denna historiska framställning af ämnet öfvergå vi till ett närmare omnämmande af de undersökningar i frågan, som jag sjelf haft tillfälle att utföra.

¹⁾ Journ. de Chim. III. s. 275.

²⁾ Repert Chim. pare II. s. 452; Zeitschr. f. Chem. 1861 s. 54. Jahr. Ber. 1860. s. 80.

Det var i ändamål att framställa den icke bevisligen kända sulfaminsyra, $\text{H.O.SO}^2\text{NH}^2$, som jag gjorde försöket att låta torr ammoniakgas inverka på klor-svafvelsyra, $\text{H.O.SO}^2\text{Cl}$. Det visade sig emellertid, att reaktionen icke försiggick efter förmodan: $3\text{H}^3\text{N} + \text{H.O.SO}^2\text{Cl} = \text{H}^4\text{NCl} + \text{H}^4\text{N.O.SO}^2\text{NH}^2$, utan att i stället bildades ammoniumsaltet af en syra, sammansatt enligt formeln $\text{H}^2.\text{O}^2.(\text{SO}^2)^2\text{NH}$, och hvilken lämpligen torde kunna benämnas *Imidosulfonsyra*. En närmare undersökning af det erhållna ammoniumsaltet visade, att detsamma så till proc. sammansättning som till egenskaper fullkomligt öfverensstämde med Jaquelins "sulfamid" eller, som är detsamma, med Woronins "sura sulfaminsyrade ammoniumoxid." Det är således utan ringaste tvifvel identiskt med dessa kroppar. Kunde det derföre bevisas, att detta salt verkligen är ett derivat af den ofvannämnda imidosulfonsyra, så skulle dermed också förklaringen på den från gammalt så kallade vattenfria svafvelsyrade ammoniakens rationella konstitution vara gifven. Bevis finnas, och vi skola angifva de viktigaste af dem.

Den för imidosulfonsyra angifna sammansättningen visar, att dess normala ammoniumsalt måste vara: $\frac{\text{H}^4\text{N.O.SO}^2}{\text{H}^4\text{N.O.SO}^2}\text{NH}$. Af denna formel synes, att det i föreningen ingående qväfvet är bundet vid svaflet på två väsendtligen olika sätt: dels indirekt såsom i de vanliga ammoniumsalterna och dels direkt eller, som det heter, koppladt. Då nu den direkta bindningen alltid är den fastare, så bör man på förhand kunna vänta, att, för så vidt formeln är riktig, $\frac{1}{3}$ af qväfvet är bundet med mera styrka än det öfriga, hvilket bör kunna utdrifvas på samma sätt som ur ett vanligt ammoniumsalt; och omvänt bör ett sådant olika förhållande hos det ingående qväfvet gifva ett väsendtligt stöd åt den uppställda formeln. Och det förhåller sig i sjelfva verket så. Vid behandling med kaliumhydrat utdrifves med lätthet $\frac{2}{3}$ af qväfvet i form af ammoniak då deremot den återstående tredjedelen först vid glödning med natronkalk frigöres. Vore formeln för den ifrågavarande kroppen den af Woronin uppställda: $\text{S}\text{O}^3\text{NH}^2(\text{NH}^4) + \text{S}\text{O}^3\text{NH}^2(\text{H})$ eller atomistiskt $\text{H}^4\text{N.O.SO}^2\text{NH}^2 + \text{H.O.SO}^2\text{NH}^2$, så skulle förhållandet tydligen vara ett annat. Vidare har jag lyckats framställa talrika derivat af det ursprungliga ammoniumsaltet, hvilka utan undantag på en atom qväfve innehålla två atomer svafvel. Då alla dessa kroppars egenskaper tydligen visa, att de äro fööreningar af samma art som den ursprungliga, synes deras sammansättning med full bestämdhet antyda, att endast $\frac{1}{3}$ af qväfvet i ammoniumsaltet är väsendtlig för den ingående syrans bestånd. Det torde sålunda med ganska stor säkerhet kunna antagas, att den s. k. vattenfria svafvelsyrade ammoniak liksom dess derivat äro salter af imidosulfonsyra. Det återstår emellertid under

sådana förhållanden att söka en förklaring på de denna uppfattning skenbart motsägende analytiska resultat, till hvilka såväl Rose som Woronin kommit, och hvilka föranledt uppställandet af empiriska formeln $\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$ för den af dem ursprungligast erhållna produkten. För detta ändamål skola vi först lemna några underrättelser om imidosulfonsyrans basicitet.

Denna syra är icke, såsom dess formel $\text{H}^2.\text{O}^2.(\text{SO}^2)^2\text{NH}$ i första hand skulle kunna antyda två- utan snarare trebasisk: det vid qväfvat bundna väte kan, fastän icke med samma lätthet som det öfriga i föreningen ingående, utbyttas mot positiv radikal. Man kan sålunda framställa en hel serie af salter, sammansatta enligt generella formeln $\text{R}^2.\text{O}^2.(\text{SO}^2)^2\text{NR}$ (R betecknande enatomig pos. radikal). Vi beteckna, för korthets skull, dessa salter med namnet "basiska" (se sid. 2). De äro särdeles karakteristiska för syran och kristallisera understundom väl. Deras sammansättning kan derför med full säkerhet bestämmas. Detta Imidosulfonsyrans förhållande är ingalunda enstående, ty det är bekant, att Gerhardt ¹⁾ och efter honom A. Wolkow ²⁾ framställt flera s. k. substituerade syreamider, sammansatta enligt formeln RNHR (R och R' betecknande enatomiga organiska syreradikaler). I alla dessa kroppar är, på samma sätt som i den ifrågavarande, imidens väte utbytligt mot positiv radikal. Med kännedom om den nämnda imidosulfonsyrans anmärkningsvärda egenskap är förklaringen på Roses och Woronins empiriska formel $\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$ för den med öfverskott af ammoniak erhållna produkten lätt gifven. Denna kropp är utan tvifvel att

anse såsom "basiskt" ammoniumimidosulfonat $\frac{\text{H}^4\text{N}.\text{O}.\text{SO}^2}{\text{H}^4\text{N}.\text{O}.\text{SO}^2}\text{NNH}^4$. Formeln är, som man finner, empiriskt skriven sammanfallande med den förutnämnda. Det har visserligen icke lyckats mig att isoleradt framställa något basiskt imidosulfonat innehållande ammonium såsom substituent för imidens väte, men många förhållanden tyda på, att sådana verkligen finnas, fastän de, som det synes, äro af ringa beständighet. Så är t. ex. det på sid. 6 beskrifna neutrala kaliumsaltet betydligt lösligare i ammoniak än i vatten, beroende antagligen på bildningen af ammoniumbasiskt salt. Bringas den erhållna lösningen till kristallisation, så afskiljes dock endast det ursprungliga kaliumsaltet. Vidare innehåller den produkt, som erhålles vid öfverskjutande ammoniaks inverkan på klorsvafvelsyra en mängd af det förra ämnet på ett särskildt sätt bunden, en iakttagelse, som för öfrigt bekräftas af Jaquelin. Om nemligen densamma behandlas med vatten, så erhålles, fastän det använda ämnet i torr form icke visade något tecken att innehålla fri ammoniak, en ganska starkt ammo-

¹⁾ Jahr. Ber. 1856, 500 1858, s. 317.

²⁾ Zeitschr. f. Ch. 1870 s. 577.

niakalisk lösning, hvilket utan tvifvel beror på det ursprungliga ammoniumbasiska saltets sönderdelning. Den af Rose och Woronin funna empiriska formeln $\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$ kan således väl anses riktig, men bör, rationellt skrifven, icke vara $\text{H}^4\text{N}.\text{O}.\text{SO}^2\text{NH}^2$ utan $\text{H}^4\text{N}.\text{O}.\text{SO}^2\text{NNH}^4$. Att Jaquelins "sulfamid" icke hade denna sammansättning är lätt förklarligt då han vid dess framställning upphettade den först erhållna produkten till smältning. Att under sådana förhållanden en sönderdelning af det ursprungliga basiska ammoniumsaltet i fri ammoniak och neutralt salt försiggår bör redan på förhand anses antagligt.

Af det ofvan sagda synes sålunda framgå, att uppfattningen af den s. k. vattenfria svafvelsyrade ammoniaken och dess derivat såsom imidosulfonater fullkomligt öfverensstämmer med dessa kroppars natur, och derföre temligen obetingadt bör kunna anses riktig. Ett skäl mot denna åsigt skulle kunna antagas ligga i det förhållandet, att Woronin, på sätt ofvan blifvit anfördt, enligt uppgift lyckats framställa ett bariumsalt med formeln $\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{O}.\text{SO}^2\text{NH}^2 \\ \text{O}.\text{SO}^2\text{NH}^2 \end{smallmatrix}$, men sammansättningen är utan tvifvel oriktigt bestämd (jfr. följ.). Att i hvarje fall de af Woronin uppställda formlerna ganska otillfredsställande tolka de motsvarande kropparnes egenskaper är med ledning af det ofvanstående lätt insett. Så är t. ex. enligt dessa formler den ursprungliga kroppen ett neutralt ammoniumsalt men öfvergår genast vid behandling med vatten till surt. Ett neutralt ammoniumsalt af så ringa beständighet vore så godt som utan exempel. Deremot öfverensstämmer denna lätta sönderdelbarhet särdeles väl med kroppens uppfattning såsom basiskt ammoniumimidosulfonat. Ty äfven de bevisligen basiska salterna af denna syra qvarhålla den vid qväfvet bundna positiva radikalen med endast ringa styrka. — Vi skola nu med några ord omnämna de af Rose uppställda olika modifikationerna af det ursprungliga ammoniumsaltet.

Såsom i det föregående blifvit nämndt, antog Rose tillvaron af ett "sulphatammon" och ett "parasulphatammon," båda sammansatta enligt empiriska formeln $\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$, samt dessutom af en tredje hithörande kropp, "das zerfliessliche Salz:" $\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3 + \frac{1}{2}\text{HO}$. Hvad först sulphatammon beträffar så bevisar såväl dess bildningsätt som dess proc. sammansättning, att detsamma är identiskt med Woronins "sulfaminsyrate ammoniumoxid" och är således enligt vår uppfattning att anse såsom basiskt ammoniumimidosulfonat. Mot en af de reaktioner, som Rose för detta salt uppgifver måste dock en anmärkning göras. Enligt Roses anförande (se sid. 3) skulle en lösning af sulphatammon med bariumklorid genast gifva upphof åt bariumsulfat. Detta är dock en egenskap, som, för så vidt jag kunnat finna, icke tillkommer något imido-

sulfonat och allra minst de basiska, hvilka i sådant afseende äro de vida beständigaste. Att Rose icke desto mindre vid behandling med bariumklorid erhållit en fällning, synes emellertid vara otvifvelaktigt, alldenstund just denna fällnings uppkomst framhålles såsom karakteristisk för sulphatammon. Förklaringen på detta förhållande torde numera lätt vara gifven. Basiskt ammoniumimidosulfonat sönderdelas, såsom ofvan blifvit nämdt, vid behandling med vatten i ammoniak och neutralt salt. Men detta senare ger, såsom redan Jaquelin anmärker, vid närvaro af ammoniak med bariumklorid en fällning, som visserligen icke består af bariumsulfat, utan af det längre fram beskrifna basiska bariumsaltet, men som dock vid glödning öfvergår dertill. Roses iakttagelse tyckes sålunda bero på en förvexling af basiskt bariumimidosulfonat, hvilket han såsom sådant icke kände, och bariumsulfat. Några iakttagelser, gjorda af Rose sjelf, synas bekräfta denna uppfattning. Han vill visa¹⁾ huru vexlande den mängd sulfat är, som medelst bariumklorid utfälles ur en lösning af sulphatammon. För detta ändamål löser han en portion af ämnet i vatten, tillsätter bariumklorid och frånfiltrerar efter en half timma den bildade fällningen, som befinnes motsvara 22,41%SO³. En annan portion, på samma sätt behandlad, gaf efter en timma bariumsulfat, motsvarande 23,49%SO³ eller ungefär samma mängd som i föregående fall.²⁾ Vid ett tredje försök upphettas sulphatammon på vattenbad, hvarvid uppkommer en förlust af något öfver 2%, härrörande, såsom Rose anser, från vatten³⁾. Det "torkade" ämnet löses i vatten och försättes med bariumklorid. Efter två timmar frånfiltreras den bildade fällningen, som motsvarar 18,16%SO³. Detta resultat understiger betydligt de båda föregående fastän tiden för bariumkloridens inverkan varit längre och just häri ligger en bekräftelse på den ofvan uttalade åsigten. Rose tillskrifver vigtsförminskningen vid upphettning närvaro af vatten i sulphatammon, ett antagande, som dock bestämdt motsäges af andra förhållanden. En vattenhalt af öfver 2% skulle nemligen med nödvändighet hafva gifvit sig tillkänna såsom förlust vid ämnets analys, något, som likväl icke varit fallet. Tvärtom har svafvelsyrehalten i regeln varit anmärkningsvärdt högre än den, beräknad på *vattenfritt* salt, borde vara. Förlusten vid upphettning i vattenbad kan derför tvifvelsutan tillskrifvas en sönderdelning af det ursprungliga basiska saltet i ammoniak och neutralt salt. Men att en förlust af ammoniak medför en minskning i den med

¹⁾ Pogg. Ann. B. 49 s. 194.

²⁾ Det jemförelsevis obetydligt högre resultatet i detta fall kan sannolikt tillskrifvas en något djupare gående verklig sönderdelning af imidosulfonatet, en naturlig följd af den långvarigare inverkan af bariumklorid.

³⁾ Hvad "torkningen" skulle hafva till ändamål omnämnas icke.

bariumklorid åstadkomna fällningen är en naturlig följd af hvad som ofvan i frågan blifvit anfördt. För öfrigt samstämmer också Roses uppgift, att sulphatammon med en lösning af strontium- eller kalciumsalt icke ger upphof åt någon fällning, fullkomligt med den uppfattning af saken som blifvit framställd.

Lika otvifvelaktigt som Roses sulphatammon är identiskt med Woronins "sulfaminsyrade ammoniumoxid" är hans parasulphatammon identiskt med Jaquelins "sulfamid" eller, som är detsamma, med Woronins "sura sulfaminsyrade ammoniumoxid" eller slutligen med det på sid. 15 beskrifna ammoniumsaltet. Bildningssättet för alla dessa kroppar är i hufvudsak detsamma och egenskaperna, framför allt kristallformen, äro fullkomligt öfverensstämmande. Under sådana förhållanden måste dock den af Rose uppställda empiriska formeln $\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$ förkastas och detta torde utan alltför många betänkligheter kunna ske. Formeln grundar sig nemligen, såsom ofvan blifvit anmärkt, på endast två svafvelsyrebestämningar och då härtill lägges, att methoden för dessa bestämningars utförande, såsom nedanför skall visas, med skäl kan anses osäker, så finner man, att Roses formel med rätta bör vika för den vid de senare undersökningarna samstämmigt funna.

Den tredje af Rose, vid sidan af de båda föregående uppställda kroppen, "das zerfliessliche Salz," är sannolikt icke att anse såsom någon själfständig kemisk förening. Detta framgår tydligast vid ett närmare aktgifvande på dess bildningssätt. Såsom ofvan blifvit nämnt, erhöll Rose vid beredning af sulphatammon en glasartad biprodukt, hvilken, enligt hans egen uppgift, är en förening eller blandning af det åsyftade ämnet och svafvelsyreanhydrid. Det är ur denna kropp, som "das zerfliessliche Salz" hufvudsakligen blifvit framställdt. För detta ändamål löses densamma i vatten och behandlas med bariumkarbonat, hvilket åsyftar att borttaga inblandad fri svafvelsyra och den erhållna lösningen bringas efter filtrering till kristallisation. Först afsätta sig kristaller af parasulphatammon och, sedan dessa så fullständigt som möjligt blifvit aflägsnade, afdunstar moderluten till torrhet. Man erhåller en surt reagerande, otydligt kristallinisk massa, som på nytt löses i vatten och behandlas med bariumkarbonat i och för ytterligare borttagande af vidhängande fri svafvelsyra. Man filtrerar, afdunstar till torrhet, och den kristalliniska återstoden är "das zerfliessliche Salz." Att emellertid den på detta sätt erhållna kroppen kommer att innehålla ammoniumsulfat är lätt insedt. Parasulphatammon blir nemligen, såsom redan Rose anmärker, i vattenlösning snart surt, hvilket enligt de senare undersökningarna beror derpå, att saltet upptager en del af lösningsmedlet och öfvergår till surt sulfat. Förvandlingen påskyndas af fri syra och sådan finnes med Roses förfaringssätt, åtminstone till en början, närvarande. Det synes sålunda påtagligt, att

ammoniumsulfat förefinnes i moderluten efter parasulphatammon och kommer, då det icke blifvit aflägsnadt, att ingå i "das zerfliessliche Salz". Då dessutom parasulphatammon är alltför lösligt för att genom en så enkel method som den ofvannämnda kunna skiljas från ett lösligare ämne, ett förhållande, som Rose sjelf antyder, så torde det vara ganska sannolikt, att den ifrågavarande kroppen endast är en blandning af ammoniumsulfat och parasulphatammon. Den uppgifna sammansättningen, $\text{H}^3\text{N}.\text{SO}^3 + \frac{1}{2}\text{HO}$, såväl som kroppens reaktioner synes väl öfverensstämma med en sådan uppfattning. För öfrigt äro Roses egna uppgifter om "das zerfliessliche Salz" i hög grad sväfvande, och de analytiska bestämningarna ganska otillfredsställande.

Efter denna theoretiska utredning af ämnet öfvergå vi till ett mera detaljeradt omnämnande af mina egna försök.

Det är det ofta nämnda ammoniumsaltet $(\text{H}^4\text{N})^2.\text{O}^2.(\text{SO}^2)^2\text{NH}$, som i yttersta hand varit utgångspunkten för framställandet af de i det följande närmare beskrifna kropparne. Det har blifvit framställt genom inverkan af öfverskjutande ammoniak på gasformig klorsvafvelsyra. Reaktionen emellan gaserna kan lämpligen ske i ett vanligt tubuleradt förlag af 3 à 4 liters rymd. Genom förlagets hals, som riktas lodrätt uppåt och för öfrigt lemnas öppen, inledes den förut väl torkade ammoniakgasen och i tubulus inpassas en mindre, smalhalsad, otubulerad retort, innehållande klorsvafvelsyran. I ändamål att förhindra densammas indroppande i förlaget gifves retorthalsen en svagt utåtlutande ställning. Ammoniakröret införes så, att det utmynnar i närheten af och något under retorthalsens öppning. Sedan ammoniakutvecklingen kommit i full gång upphettas klorsvafvelsyran till kokning, hvilken afpassas så, att ammoniakten alltjemt förherrska. Likväl bör ett alltför stort öfverskott undvikas, ty i annat fall borttryckes med ammoniakströmmen en icke obetydlig del af det vid uppkomsten fint fördelade saltet. Utförandet af reaktionen försiggår utan alla svårigheter. Värmeutvecklingen är ganska betydlig, men någon yttre afkyhning behöfver icke anlitas, om endast ballongen, hvari reaktionen försiggår, har tillbörlig storlek. Omsättningsformeln är naturligtvis: $3\text{H}^3\text{N} + 2(\text{H}.\text{O}.\text{SO}^2\text{Cl}) = 2\text{H}^4\text{NCl} + (\text{H}^4\text{N})^2.\text{O}^2.(\text{SO}^2)^2\text{NH}^1$). För att afskilja den vid sidan bildade ammoniumkloriden löses den erhållna snöhvita produkten i sin minsta möjliga mängd vatten och afdunstras vid vanlig temperatur till kristallisation, hvarvid ammoniumimidosulfonat, som är det svårsligare, afsätter sig först i stora, vattenklara, väl utbildade kristaller. Har, såsom sig bör, ammoniakten uuder reaktionens gång varit öfvervägande så er-

¹⁾ Antagligen bildas vid närvaro af öfverskjutande ammoniak i första hand det basiska ammoniumsaltet, men erhålles i detta fall icke isoleradt.

hålles vid behandling med vatten en starkt ammoniakalisk lösning, beroende på det först bildade basiska ammoniumsaltets sönderdelning (se sid. 7). Skulle genom något förbiseende klorsvafvelsyran varit förherrskande, hvilket ger sig tillkänna på lösningens sura reaktion, så tillsättes genast ammoniak till full neutralisation. Har man, såsom ofta är händelsen, för afsigt att framställa det på sidan 6 beskrifna kaliumsaltet, så är det icke nödigt att först isolera ammoniumsaltet. Man kan i sådant fall till lösningen af den ursprungliga produkten genast sätta kaliumklorid då kaliumimidodisulfonat, som är särdeles svårlöst, utfaller i fint fördelat kristalliniskt tillstånd.

Imidosulfonsyran ger, såsom ofvan blifvit antydt, två serier af salter. De af den ena serien, som vi vilja kalla *neutrala*, äro sammansatta enligt generella formeln $\begin{matrix} \text{R.O.SO}_2 \\ \text{R.O.SO}_2 \end{matrix} \text{NH}$; de af den andra, som för korthets skull kunna betecknas såsom *basiska*, då de i sjelfva verket innehålla ett öfverskott af positiv radikal, jemförda med normalt sammansatta neutrala salter, hafva sammansättningen $\begin{matrix} \text{R.O.SO}_2 \\ \text{R.O.SO}_2 \end{matrix} \text{NR}$. Såväl det ena som andra slaget af salter innehålla svaflet och kväfvat särdeles fast förenade. Detta bevisas dels deraf, att de först vid långvarig behandling med bariumklorid, och äfven då endast delvis, öfverföras till sulfat och dels deraf, att kväfvat först vid glödning med natronkalk frigöres. Äfven mot andra reagentier visa de en nästan oväntad beständighet. Så t. ex. kan det neutrala kaliumsaltet under snart sagdt godtyckligt lång tid kokas med en lösning af kaliumhydrat och kaliumpermanganat utan någon märkbar effekt. Vid behandling med vatten sönderdelas de nästan alla, fastän i allmänhet ytterst långsamt, under bildning af sulfat. Förvandlingen påskyndas betydligt genom tillsats af syra men fördröjes eller upphäves helt och hållet genom tillsats af alkali; derföre äro ock de basiska salterna i detta afseende beständigast. Vid upphettning i torr form sönderdelas de alla, men vid mycket olika temperatur. Sönderdelningsprodukterna synas vara något vexlande. Såsom regelbundet uppträdande kunna anmärkas sulfat och sulfit af de ingående positiva radikalerne.

I följd af det ofvan antydda fasta sammanhanget emellan det i imidosulfonaterna ingående svaflet och kväfvat hafva analyserna delvis måst utföras enligt inom organiska kemien mindre vanliga methoder. Sålunda har kväfvat, då kokning med kaliumhydrat visat sig vara utan inflytande, utdrifvits genom glödning med natronkalk. Det öfverföres då fullständigt till ammoniak ¹⁾). För kontrollens skull hafva en och

¹⁾ Då i detta fall vid glödningen med natronkalk endast ammoniakgas utvecklas skulle ett tillbakastigande af den till absorption använda syran lätt kunna inträffa. Detta kan visserligen på vanligt sätt förekommas derigenom, att man blandar natronkalken med en liten quantitet socker men enklare och, som det synes mig, säkrare är att kombinera absorptionsröret med en

annan gång volumetriska bestämningar, genom glödning med kopparoxid, blifvit utförda. Båda bestämningsmethoderna hafva städse gifvit öfverensstämmande resultat. Svaflet har naturligtvis blifvit bestämdt såsom svafvelsyra, och öfverförandet till sulfat har åstadkommits genom glödning med en blandning af kaliumkarbonat och -nitrat. Samma method användes af Jaquelin. Den af Rose vid svafvelbestämningen följda vägen synes innebära en väsendtlig felkälla. Han öfverför den vattenfria svafvelsyrade ammoniakken till sulfat derigenom, att han blandar dess lösning med bariumklorid, afdunstar till torrhet och glödgar återstoden. Innan öfverförandet till sulfat försiggått, hvilket, enligt Roses egen uppgift, sker först vid rödglödning, har emellertid vattnet så godt som fullständigt utdrifvits alldenstund, som bekant, bariumklorid jemförelsevis lätt afger detsamma, och ammoniumimidosulfonat kristalliserar vattenfritt. Men då är också det i detta fall nödvändiga villkoret för ett fullständigt öfverförande till sulfat borta. Ty upphettade utan närvaro af vatten eller oxidationsmedel öfvergå imidosulfonaterna, som nämndt, delvis till *sulfit*, hvilket naturligtvis medför en icke oväsentlig förlust i svafvelsyrebestämningen. Det är icke osannolikt, att man häri har att söka orsaken till den alltför lågt utfallande svafvelsyrehalten i Roses parasulfatammon (se sid. 10). — De öfriga i salterna ingående beståndsdelarna hafva blifvit bestämda enligt allmänna metoder, som i den följande speciella redogörelsen skola antydas.

A. Imidosulfonsyra.



Det var denna syra, som redan Jaquelin enligt den på sidan 4 beskrifna methoden framställde. Med afseende på syrans sammansättning kände han dock föga, då han icke ens bevisade, att samma syra innehölls i det till utgångspunkt för framställningen tjänande ammoniumsaltet eller, som han benämde detsamma, "sulfamiden." Genom neutralisering med bariumhydrat lyckades han framställa ett kristalliserande bariumsalt, hvars sammansättning dock icke ens antydes.

Imidosulfonsyran är en särdeles stark syra. Detta bevisas deraf, att ammoniumimidosulfonat kan lösas i måttligt uppvärmd svafvelsyra och vid afsvälning åter

aspirator, som under hela tiden för förbränningen får vara i verksamhet. I ändamål att förhindra ett tillbakastigande af vatten ur aspiratorn in i absorbtionsröret insättes emellan desamma ett kulrör af lämplig storlek (en vanlig pipett). Aspiratorns afloppsror utmynnar straxt *under* vattenytan i ett underställt kärl. Med iakttagande af ofvanstående har man, såsom försök hafva visat, *under inga förhållanden* att frukta ett tillbakastigande af syran ur absorbtionsröret.

erhållas i oförändrad form. Syran är, såsom man kunnat vänta, högst obeständig. Hon öfvergår särdeles lätt, under upptagande af vatten, till svafvelsyra och surt ammoniumsulfat: $\text{H}^2.\text{O}^2.(\text{SO}^2)^2\text{NH} + 2\text{H}^2\text{O} = \text{H}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2 + \text{H}^4\text{N.O.SO}^2.\text{O.H}$. Sönderdelningen påskyndas genom uppvärmning eller närvaro af någon främmande fri syra.

Imidosulfonsyran kan framställas på flera sätt, såsom t. ex. derigenom, att barium- eller blyimidosulfonat behandlas med svafvelsyra, men erhålles bäst enligt den af Jaquelin följda methoden. Man försätter sålunda en lösning af basiskt blyacetat eller bättre en ammoniakalisk lösning af blysocker med ammoniumimidosulfonat, uppslammar, efter filtrering och tvättning, den uppkomna fällningen af basiskt blyimidosulfonat i vatten och behandlar med vätesvafvel. Lösningen håller bly, om vätesvafveln icke tillförts i tillräcklig mängd, i följd deraf, att den först frigjorda imidosulfonsyran inverkar på oförändradt basiskt blyimidosulfonat och bildar med det samma lösligt surt eller neutralt salt. Den från svafvelbly affiltrerade vätskan är starkt sur och innehåller, försåvidt icke inledandet af vätesvafvel och filtreringen försiggått synnerligen hastigt, redan något fri svafvelsyra. Mängden deraf ökas hastigt, och efter förloppet af en dag är i regeln sönderdelningen fullständigt försiggången. Det säger sig sjelft, att någon isolering af imidosulfonsyran under sådana förhållanden icke kan komma i fråga. Att denna syra icke desto mindre innehålles i den på ofvan beskrifna sätt erhållna lösningen bevisas tydligen deraf, att man genom neutralisering med olika baser kan ur densamma framställa de särdeles väl karakteriserade imidosulfonaterna.

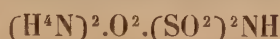
Med afseende på sin konstitution kan imidosulfonsyran betraktas såsom en pyrosvafvelsyra, i hvilken en atom syre blifvit substituerad af imid, en substitution, hvarpå åtminstone i organiska kemien finnas talrika exempel. Hennes egenskap, att, under upptagande af vatten, särdeles lätt öfvergå till svafvelsyra, står i synnerligen god öfverensstämmelse med en sådan uppfattning.

B. Neutrala Imidosulfonater.

Med detta namn hafva vi betecknat salterna af generella formeln $\text{R}^2.\text{O}^2.(\text{SO}^2)^2\text{NH}$. De äro jemförelsevis obeständiga. I lösning öfvergå de redan vid vanlig temperatur, fastän i allmänhet långsamt, under upptagande af vatten till neutralt och surt sulfat: $\text{R}^2.\text{O}^2.(\text{SO}^2)^2\text{NH} + 2\text{H}^2\text{O} = \text{R}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2 + \text{H}^4\text{N.O.SO}^2.\text{O.H}$. Sönderdelningen påskyndas betydligt af kokning och ännu mer genom tillsatts af en syra och baryumsalt. Likväl torde det vara svårt att på denna väg åstadkomma ett fullständigt öfverförande till sulfat. Beständigheten i lösning synes stå i direkt förhållande till styrkan af de ingående positiva radikalerna. Vid upphettning i torr form är salternas beständighet

af lätt insedda skäl ganska olika. Det vattenfria neutrala imidosulfonatet af kalium kan utan att sönderdelas uthärda en upphettning af betydligt öfver 400° och det likaledes vattenfria neutrala ammoniumsaltet kan, såsom redan Jaquelin visat, utan förändring i anseende till sammansättning smältas. Det i det följ. beskrifna vattenhaltiga bariumsaltet deremot öfvergår redan vid 60° à 70° till sulfat. Man finner lätt, att beständigheten i detta afseende till hufvudsaklig del bestämmes af frånvaron eller närvaron af kristallvatten, ty, såsom ofvan blifvit visadt, är just närvaron af vatten villkoret för ett jemt öfverförande till sulfat. Med afseende på de neutrala imidosulfonaternas löslighet kan i allmänhet anmärkas, att densamma synes vxla mellan oväntadt stor svårloslighet och ytterlig lättlöslighet. Graden af löslighet är dock svår om icke omöjlig att i tal bestämma i följd af den ofvannämnda obeständigheten vid behandling med vatten. Såsom särdeles lättlösliga utmärka sig salterna med tung metall äfvensom med natrium. Anmärkningsvärd är alla de neutrala imidosulfonaternas, äfven de i vatten lättlösligas, fullkomliga olöslighet i alkohol.

I. Ammoniumimidosulfonat.



Detta salt är, såsom i det föregående blifvit visadt, identiskt med Roses "parasulphatammon," Jaquelines "sulfamid" och Woronins "sura sulfaminsyrade ammoniumoxid." Dess egenskaper äro i de ofvan citerade afhandlingarna temligen fullständigt omnämnda. Saltet är på det hela taget lättlösligt i vatten fastän det, betraktadt såsom ammoniumsalt, kan sägas vara svårlosligt. Vattenlösningen, friskt beredd af kristaller, som icke varit utsatta för luftens fuktighet, reagerar neutralt men blir hastigt sur, hvilket i första hand torde kunna tillskrifvas en sönderdelning af saltet i surt imidosulfonat och ammoniak men icke, såsom vanligen är fallet med de neutrala imidosulfonaterna, i surt och neutralt sulfat. Man kan nemligen i den surt reagerande lösningen till en början icke påvisa spår af svafvelsyra. Först efter en tids förlopp inträder den regelbundna sönderdelningen. Enligt uppgift af Rose reagerar ammoniumimidosulfonat neutralt men enligt Jaquelin surt. Man finner att båda uppgifterna på sätt och vis kunna anses berättigade. Saltet kristalliserar i stora, särdeles väl utbildade, vattenfria kristaller. De blifva i beröring med luften lätt fuktiga på ytan, beroende antagligen på en börjande öfvergång till surt salt (se ofvan). En noggrann beskrifning på kristallformen, utförd af G. Rose finnes upptagen i Pogg. Ann. B. 47, sid. 474. Behandlas ammoniumimidosulfonat med kokande kalium- eller natriumhydrat, så afgifves *två tredjedelar* af qväfvet i form af ammoniak och

saltet övergår till de i det följande beskrifna basiska kalium- och natriumimidosulfonaterna. Två försök gäfvö 16,11 % och 16,43 % ammoniak under det att $\frac{2}{3}$ af qväfvemängden beräknad ur formeln såsom ammoniak utgör 16,11 %. Vi funno i detta förhållande ett väsendtligt bevis för riktigheten af den för saltet uppgifna formeln.

Framställningsmethoderna för ammoniumimidosulfonat äro redan i det föregående detaljeradt omnämnda. Enligt min erfarenhet är metoden med klorsvafvelsyra och ammoniak vida att fördraga både hvad beträffar anskaffandet af materiel och utförandet af reaktionen.

Anal I 0,444 gr. af saltet gaf 0,974 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,334 gr. SO^3 . 0,396 gr. gaf vid glödning med kopparoxid 66cc. N vid $747^{\text{m.m.}}$ barom. och 10^0 temp., hvilket vid $760^{\text{m.m.}}$ och 0^0 motsvarar 64,82cc. torr N eller i vigt 0,0776 gr. Härur beräknas $\text{H}^3\text{N}=0,0942$ gr.

Anal II 0,456 gr. af saltet gaf 1,008 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,346 gr. SO^3 . 0,345 gr. gaf vid glödning med kopparoxid 54,cc. N vid $764^{\text{m.m.}}$ och 9^0 hvilket vid $760^{\text{m.m.}}$ och 0^0 motsvarar 49,07cc. torr N eller i vigt 0,0616 gr. Härur beräknas $\text{H}^3\text{N}=0,0748$.

Saltets procentiska sammansättning är sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
Atomvigt.			1.	2.	Medium.
2SO^3	160	75,83	75,23	75,88	75,56
$3\text{H}^3\text{N}$	54	24,17	23,78	23,75	23,77
	214	100,00	99,01	99,63	99,33

II. Kaliumimidosulfonat.



Woronin omnämner, att man, genom att behandla en lösning af "sulfaminsyrad baryt" (se sid. 5), med kaliumsulfat, kan erhålla ett kristalliserande kaliumsalt. Några närmare bestämningar med afseende på detsamma lemnas emellertid icke; till och med sammansättningen förbigås. Ur sjelfva uppkomstsättet framgår dock ötvifvelaktigt, att det nämnda kaliumsaltet måste vara sammansatt analogt med det bariumsalt, ur hvilket det blifvit bildadt: det bör sålunda enligt Woronins åsigt uppfattas såsom "sulfaminsyradt kali" med atomformeln $\text{K.O.SO}^2\text{NH}^2$. Men denna formel motsäges, såsom nedanför skall visas, på det bestämdaste af den i analyserna

funna procentiska sammansättningen. Saltet kan erhållas på flera andra vägar än den af Woronin följda och har visat sig vara neutralt kaliumimidosulfonat.

Det ifrågavarande saltet synes vara det beständigaste af alla neutrala imidosulfonater. Upphettadt i torr form bibehåller det sig oförändradt vid en temperatur, betydligt öfverstigande 400° , och vattenlösningen öfvergår endast ytterst långsamt till sulfat. Det är, betraktadt såsom kaliumsalt, ovanligt svårslösligt i vatten och är det svårslösligaste af de neutrala imidosulfonaterna. Lösningen reagerar, nyss beredd, neutralt men blir småningom sur och innehåller då surt kaliumsulfat. I alkaliska vätskor såsom ammoniak eller kalilut är saltet betydligt lösligare än i vatten, hvilket utan tvifvel beror på bildningen af basiskt salt. Ur en sådan icke alltför utspädd alkalisk lösning utfälles det oförändradt vid tillsats af syra. Den ammoniakaliska lösningen afsätter äfven vid afdunstning oförändradt kaliumimidosulfonat och lemmar intet basiskt salt (se sid. 7). Kaliumimidosulfonat synes vara isomorft med det förut beskrifna ammoniumsaltet, fastän kristallernas habitus kan vara ganska vexlande. De vanligast uppträdande kristallerna, eller de som erhållas ur den rena vattenlösningen, hafva formen af sexsidiga taflor med två motstående vinklar spetsiga och de öfriga fyra trubbiga. Detta är också den vanliga formen på ammoniumsaltets kristaller. Ur en ammoniakalisk lösning afsätter sig saltet i långa, rosettformigt grupperade nålar, och ur en med bariumklorid försatt vattenlösning utkristalliserar det i form af kvadratiske taflor. Alla dessa kristallformer torde dock kunna hänföras till en och samma, af G. Rose för ammoniumsaltet beskrifna grundform.

Det är af alldeles särskildt intresse, att neutralt kaliumimidosulfonat visat sig vara identiskt med det af Fremy ¹⁾ först framställda och sedermera af Claus och Koch ¹⁾ benämnda och närmare beskrifna "disulfammonsyrade kalit." Den funna procentiska sammansättningen såväl som egenskaperna i öfrigt äro fullkomligt öfverensstämmande. Särskildt är den särdeles karakteristiska kristallformen densamma; till och med de vid närvaro af bariumsalt uppträdande kvadratiske taflorna äro iakttagna af Claus hos disulfammonsyradt kali. Af skäl, som i det följande skola omnämnas, uppställer Claus för detta senare salt formeln $\frac{\text{K.O.SO}_2^{\text{V}}}{\text{K.O.SO}_2}\text{NH}_3$, hvilken, såsom man finner, är en annan än den ofvan för kaliumimidosulfonat gifna. Då emellertid den kvantitativa skillnaden formlerna emellan endast utgöres af 2 atomer väte, kan väl näppeligen genom analys afgöras, hvilkendera som bör lemnas

¹⁾ Ann. der Ch. u. Ph. B. 56 s. 344.

¹⁾ Ann. der Ch. u. Ph. B. 152. s. 348.

företrädet; men de flesta förhållanden tyda på, att den af oss uppställda med skäl bör föredragas. Vi skola i det följande närmare beröra lithörande frågor.

Kaliumimidosulfonat kan framställas på flera sätt. Bäst erhålles det derigenom, att en någorlunda koncentrerad lösning af ammoniumsaltet försättes med kaliumklorid. I följd af sin synnerligen stora svårslöslighet afsätter sig kaliumimidosulfonatet inom kort nästan som en kristallinisk fällning. Genom en omkristallisering ur varmt vatten eller ammoniak erhålles saltet fullkomligt rent. Det är icke af nöden, att man vid reaktionen begagnar rent ammoniumsalt: man kan med fördel använda den ursprungliga produkt, som erhålles vid ammoniakens inverkan på klorsvafvelsyran och hvilken, som nämnt, är en blandning af ammoniumklorid och ammoniumimidosulfonat. Reagerar, såsom ofta är fallet, lösningen af denna blandning alkaliskt, så tillsättes klordvätesyra till full neutralisation, på det att icke en öfverflödigt stor mängd kaliumsalt måtte stanna i den alkaliska lösningen. Den ofvannämnda af Woronin följda methoden är betydligt mera invecklad och lemnar mycket mindre utbyte men är af intresse derföre, att han påtagligen visar det i beskrifningen närmast följande bariumsaltet och förevarande kaliumsalt vara föreningar af samma art. Då, såsom ofvan blifvit nämnt, kaliumimidosulfonat är identiskt med "disulfammonsyradt kali," så kan det tydligen framställas på den af Fremy, Claus och Koch för framställningen af det senare saltet följda vägen, men denna method ger, enligt min erfarenhet, betydligt mindre utbyte än den förstnämnda. Slutligen kan saltet också erhållas derigenom, att ammoniak får inverka på fint fördelat "klorsvafvelsyradt kali," $\text{K.O.SO}^2\text{Cl}$, och derigenom, att imidosulfonsyra neutraliseras med kaliumkarbonat, men ingendera af dessa metoder har någon praktisk betydelse.

Anal. I. 0,884 gr. af saltet gaf 1,634 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,561 gr. SO^3 . 0,459 gr. gaf 0,409 gr. $\text{K}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,049 gr. K. 0,670 gr. gaf vid glödning med kopparoxid 28,5cc. N vid 769^{m.m.} barom. och 10° temp., hvilket vid 760^{m.m.} och 0° motsvarar 27,5cc torr N eller i vikt 0,0345 gr. Härur beräknas $\text{HN} = 0,037$ gr.

Anal. II. 1,070 gr. af saltet gaf 1,970 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,676 gr. SO^3 . 0,960 gr. gaf 0,653 gr. $\text{K}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,293 gr. K.

Anal. III. 0,486 gr. af saltet gaf 0,330 gr. $\text{K}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,148 gr. K. 1,345 gr. gaf vid glödning med natronkalk 0,290 gr. Am. Cl motsvarande 0,0844 gr. HN.

Saltets procentiska sammansättning är sålunda:

	Enl. beräkn.		Enl. anal.			
	Atomvigt		I	II	III	Medium
2 SO ³	160,00	63,19	63,46	63,18		63,32
2 K	78,22	30,89	30,82	30,52	30,45	30,60
HN	15,00	5,92	5,52		6,05	5,79
	253,22	100,00	99,80			99,71

Skulle saltet i enlighet med de af Woronin uttalade åsigterna uppfattas såsom "sulfaminsyradt kali", så skulle det enligt beräkning innehålla: SO³ = 59,24 %; K = 28,95 %; H²N = 11,84 %. Man finner emellertid lätt, att denna beräknade sammansättning är fullkomligt oförenlig med den i analyserna funna.

III. Bariumimidosulfonat.



Bariumimidosulfonat är förut framställt af Jaquelin och Woronin, fastän dess sammansättning antingen blifvit helt och hållet förbisedd eller ock oriktigt uppgifven. Jaquelin fann (se sid. 4), att "sulfamiden" i en ammoniakalisk lösning af bariumklorid ger upphof åt en hvit fällning, hvilken är ytterst löslig i klorvätesyra. Den erhållna lösningen afsätter, om hon icke är alltför utspädd, inom kort kristaller af ett bariumsalt, hvars sammansättning Jaquelin emellertid alldeles icke omnämner. Woronin använde svafvelsyra i stället för klorvätesyra och erhöi ur den från bariumsulfat affiltrerade vätskan ett salt, hvilket han uppfattar såsom "sulfaminsyradt baryt." Denna uppfattning öfverensstämmer visserligen med hans åsigt om det till utgångspunkt för framställningen tjänande ammoniumsaltets konstitution, men står deremot, såsom vi skola finna, i afgjord strid med saltets funna procentiska sammansättning.

Det af såväl Jaquelin som Woronin erhållna ämnet är bariumimidosulfonat. Saltet är ganska svårlösligt i vatten och kristalliserar i små, glänsande, prismatiska kristaller. Den rena vattenlösningen reagerar neutralt och sönderdelas endast långsamt vid vanlig temperatur. Det behöfves emellertid endast en lindrig uppvärmning eller tillsatts af några droppar syra, för att den hos imidosulfonaterna regelbundet återkommande sönderdelningen inom kort skall inträda. Saltet innehåller 1 mol. kristallvatten, men vattenhalten kan icke direkt bestämmas. Ty redan vid 60°—70°, och innan ännu kristallvattnet börjat förflygtigas, omsätter sig bariumimidosulfonatet dermed under bildning af bariumsulfat. Har upphettningen skett vid luftens tillträde,

så upptages ytterligare 1 mol. vatten, och saltet öfvergår fullständigt till sulfat. Man iakttagar alltså under sådana förhållanden en vigtstillökning i stället för en vikt-förminskning. Äfven vid vanlig temperatur omsätter sig saltet fastän mycket långsamt med sitt kristallvatten på ofvannämnda sätt.

Bariumimidosulfonat framställes i allmänhet lämpligast i enlighet med den af Jaquelin följda methoden. Till en mycket utspädd lösning af bariumklorid sättes en ammoniakalisk lösning af ammoniumimidosulfonat i små portioner och under stark omröring. I stället för den senare lösningen kan med fördel användas en lösning af det på sid. 25 beskrifna basiska natriumsaltet. Man bör tillse, att bariumkloriden är närvarande i temligen betydligt öfverskott. Den under sådana förhållanden uppkommande fällningen består af basiskt bariumimidosulfonat: $\text{Ba.O}^2.(\text{SO}^2)^2\text{NBa N}(\text{SO}^2)^2.\text{O}^2.\text{Ba}$. Efter uttvättning utröres fällningen i helt litet vatten och behandlas med klorvätesyra till jemn upplösning. Öfverskott af syra bör undvikas. Den erhållna lösningen innehåller naturligtvis bariumklorid vid sidan af bariumimidosulfonatet, men i följd af sin betydligt mindre löslighet utkristalliserar det senare saltet fullkomligt rent. Har man för afsigt att framställa en så mycket som möjligt koncentrerad ren vattenlösning af det ifrågavarande ämnet, hvilket kan vara af vikt vid framställningen af de tunga metallernas imidosulfonater, så torde den af Woronin använda methoden vara att föredraga: man behandlar det basiska bariumimidosulfonatet med en för fullständig sönderdelning otillräcklig mängd svafvelsyra och frånfiltrerar det bildade bariumsulfatet. Skulle lösningen reagera surt, hvilket antyder, att man använt öfverskott af svafvelsyra, så tillsättes bariumkarbonat till full neutralisation. Det säger sig sjelft, att saltet, såsom för öfrigt Jaquelin visat (se sid. 4), kan framställas derigenom, att den fria imidosulfonsyran neutraliseras med bariumhydrat.

Anal. I. 0,644 gr. af saltet gaf 0,452 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,266 gr. Ba. 0,646 gr. gaf 0,945 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,344 gr. SO^3 . 1,120 gr. gaf 0,496 gr. Am Cl motsvarande 0,055 gr. HN.

Anal. II. 0,300 gr. af saltet gaf 0,244 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,124 gr. Ba. 0,644 gr. gaf 0,900 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,309 gr. SO^3 . 0,557 gr. gaf 0,092 gr. Am Cl motsvarande 0,0258 gr. HN.

Anal. III. 0,343 gr. af saltet gaf 0,242 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,142 gr. Ba. 1,094 gr. gaf vid glödning med kopparoxid 39cc N vid $762^{\text{m.m.}}$ barom. och 8° temp., hvilket vid $760^{\text{m.m.}}$ och 0° motsvarande 37,59cc torr N eller i vikt 0,0472 gr. Härur beräknas $\text{HN} = 0,0506$ gr.

Om förlusten räknas såsom kristallvatten är sålunda procentiska sammansättningen:

Enl. beräkn.			Enl. anal.			
	Atomvigt		I	II	III	Medium
Ba	137,00	41,52	41,30	41,33	41,40	41,34
2SO ³	160,00	48,48	48,61	47,98		48,30
HN	15,00	4,55	4,55	4,63	4,63	4,60
H ² O	18,00	5,45	5,54	6,06		5,76
	330,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Woronin uppfattar, som nämnt, det ifrågavarande saltet såsom "sulfaminsyrad baryt" med atomformeln $\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{SO}^2 \text{NH}^2 \\ \text{O} \cdot \text{SO}^2 \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$, men denna uppfattning är oförenlig med analysernas resultat. Formeln fordrar 41,64% Ba, 48,63% SO³ och 9,73% H²N. Man finner, att den beräknade barium- och svafvelsyrehalten ganska väl öfverensstämmer med den i analyserna funna, men att deremot den nämnda formeln fordrar en dubbelt större qväfvehalt än som i verkligheten förefinnes. Att emellertid Woronins åsigt om saltets sammansättning icke desto mindre grundat sig på analytiska bestämningar torde vara utom allt tvifvel. Det är också klart, att om, sedan barium- och svafvelsyrehalten blifvit direkt bestämda, förlusten, som i sjelfva verket motsvaras af H²O + HN, beräknas såsom H²N, så ger analysen ett skenbart stöd åt Woronins formel, så mycket mer, som, enligt hvad ofvan blifvit anfördt, närvaron af vatten i saltet icke kan direkt påvisas.

De öfriga neutrala imidosulfonaterna äro alla ytterst lättlösliga i vatten. Salterna af de metaller, som gifva lösligt sulfat, kunna framställas derigenom, att equivalenta mängder af sulfatet och neutralt bariumimidosulfonat antingen i lösning blandas med hvarandra eller sammanrivas under tillsats af vatten, uppvärmdt till 30—40 grader; de neutrala strontium-, calcium- och blyimidosulfonaterna erhållas, då man behandlar de motsvarande basiska salterna med en lämplig mängd utspädd svafvelsyra. Efter fränfiltrering af det bildade olösliga sulfatet gifva lösningarna vid afdunstning okristalliniska massor, och i följd häraf äro salterna så godt som omöjliga att erhålla i ren form. Ty vid den långvariga afdunstning, som är en följd dels af lättlösligheten dels af den lätta sönderdelbarheten vid högre temperatur, bildas under upptagande af vatten med nödvändighet sulfat, hvilket af lätt insedda skäl i dessa fall näppeligen kan aflägsnas. Sulfatbildningen försiggår vanligen ganska hastigt, då, såsom i den allmänna redogörelsen blifvit antydt, de tunga metallernas imidosulfonater framför andra äro utmärkta för obeständig-

het ¹⁾). Jag har under sådana förhållanden icke trott något vara att vinna med analytiska bestämningar på de enligt ofvanstående metoder erhållna salterna, men att de icke desto mindre i hufvudsak äro verkliga imidosulfonater, inses lätt af såväl deras ofvannämnda bildningssätt som af lösningarnas reaktioner: de gifva under vanliga förhållanden jemförelsevis ringa reaktion med bariumsalt men afskilja, blandade dermed, vid kokning och tillsatts af syra rikliga mängder bariumsulfat.

B. Basiska Imidosulfonater.

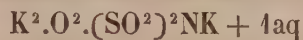
Såsom basiska hafva vi betecknat de imidosulfonater, som äro sammansatta enligt generella formeln $\frac{\text{R.O.SO}_2}{\text{R.O.SO}_2}\text{NR}$. Dessa salter äro visserligen icke basiska i detta ords vanliga mening, ty imidosulfonsyran är ju i sjelfva verket en trebasisk syra; men då den vid qväfvet ingående positiva radikalen fungerar på ett ganska enstående sätt, och då salternas egenskaper i allmänhet antyda en öfvermättning med positiv radikal, torde namnet "basiska salter" såsom kännetecknande från den föregående gruppen kunna vara användbart. Imidosulfonsyran ger dock, äfven om hon betraktas såsom trebasisk, normalt basiska salter t. ex. ett blysalt med formeln $\text{H.O.Pb.O.SO}_2\text{NPb.O.H}$.

De basiska imidosulfonaterna äro med afseende på sammanhanget hos den ingående atomkomplexen i sin helhet vida beständigare än de neutrala, men äro, betraktade såsom basiska, af ganska föränderlig natur. Lösningen af t. ex. det på sid. 23 beskrifna basiska kaliumsaltet kan sålunda underkastas långvarig kokning utan någon märkbar sönderdelning, men öfvergår vid behandling med syror, t. o. m. ättiksyra och kolsyra, genast till neutralt salt. De reagera ofta ganska starkt alkaliskt, ett ytterligare bevis för det lösa sammanhanget med den vid qväfvet ingående positiva radikalen. Undantag i detta afseende göra dock de qvicksilverbasisiska salterna. Fastän alla de i det följande närmare beskrifna basiska salterna hafva kristallinisk textur, är deras löslighet i allmänhet ganska ringa. Såsom särdeles svårösliga utmärka sig salterna med barium; jemförelsevis lättösliga äro alkali-metallernas salter. De tunga metallernas basiska imidosulfonater eller åtminstone de

¹⁾ Det neutrala silfverimidosulfonatet, som bäst framställes derigenom, att det basiska silfversaltet behandlas med klorvätesyra, synes vara särdeles obeständigt. Lösningen afsätter inom kort ganska stora mängder silfversulfat.

kroppar, som uppkomma då dessa regelrätt skulle bildas, äro i allmänhet olösliga amorfa fällningar. Deras sammansättning är vexlande och de innehålla ofta en icke obetydlig mängd alkali, härrörande från de salter, ur hvilka de blifvit framställda

I. Basiskt Kaliumimidosulfonat



Detta salt är det beständigaste af alla imidosulfonater. Det uthärdar utan sönderdelning en upphettning till öfver 200°. Äfven i beröring med vatten visar det en synnerligen stor beständighet. Dess lösning kan sålunda under godtyckligt lång tid förvaras utan att undergå någon sönderdelning, om endast luftens kolsyra afhållles; i annat fall öfvergår det till neutralt salt, hvilket i sin ordning kan gifva upphof åt sulfat. Det bästa beviset för dess beständighet ligger måhända i det förhållandet, att det kan underkastas långvarig kokning med en lösning af kaliumpermanaganat utan att undergå någon slags förändring. Det är temligen lösligt i vatten och betydligt lösligare än det motsvarande neutrala saltet. Uppvärmning ökar lösligheten men icke i synnerligt hög grad. Lösningen, som reagerar starkt alkaliskt, afskiljer, om hon icke är alltför utspädd, vid tillsats af äfven de svagaste syror neutralt salt, hvilket under sådana förhållanden uppträder i form af fina, nålformiga kristaller. Det basiska saltet har en särdeles utpräglad förmåga att kristallisera. Dess lösning, afdunstad vid vanlig temperatur, afsätter stora, ofta tumslånga, särdeles väl utbildade kristaller, som synas tillhöra det trikliniska systemet. De hafva ofta prismatisk form men förekomma också såsom snedvinkliga, nästan rhombiska taflor. De äro luftbeständiga och innehålla 4 mol kristallvatten, hvilket fullständigt afgifves vid 100°. Saltet kan utan förändring omkristalliseras.

En lösning af basiskt kaliumimidosulfonat ger i de flesta metallsalters lösningar upphof åt olösliga amorfa fällningar. Såsom deras allmänna förhållande visar, bestå dessa fällningar i hufvudsak af basiska imidosulfonater af de vid reaktionen använda metallerna. Genom sin olöslighet skilja de sig från de motsvarande neutrala salterna, till hvilka de dock ytterst lätt öfvergå vid behandling med syror. Deras sammansättning är emellertid ganska vexlande, och de innehålla i allmänhet en icke obetydlig mängd kalium. Analyserna hafva under sådana förhållanden icke kunnat leda till uppställandet af några formler för dessa ämnen. Särskildt anmärkningsvärdt är det basiska kaliumimidosulfonatets förhållande till barium- och strontiumsalt. I en

äfven mycket utspädd lösning af bariumsalt ger det upphof åt en hvit, ofta något kornig fällning, hvilken är så godt som olöslig i vatten. Om nemligen kaliumsaltet tillsättes i tillräcklig mängd, kan man efter fällningens aflägsnande knappast finna spår af barium i filtratet. Deremot ger basiskt kaliumimidosulfonat i en lösning af strontiumsalt till en början ingen synbar reaktion, såvida icke lösningen varit temligen koncentrerad. Efter en tid afsätter sig emellertid små korniga kristaller af obestämbar form. De på detta sätt bildade barium- och strontiumsalterna äro i hufvudsak basiskt barium- och strontiumimidosulfonat men innehålla en ganska konstant och icke oväsentlig mängd kalium. Några formler för dessa salter hafva dock icke kunnat uppställas ¹⁾). Jag hade trott, att man i de båda salternas olika löslighet kunde finna ett medel att kvantitativt skilja barium och strontium, men detta låter sig icke göra på denna väg utom med iakttagande af stora försigtighetsmått. Om nemligen en blandning af barium- och strontiumsalt försättes med basiskt kaliumimidosulfonat, så utfaller visserligen, försåvidt den tillsatta mängden af kaliumsalt varit tillräcklig, hela bariumhalten temligen fullständigt, men är ofta åtföljd af ganska stora mängder strontium. Villkoren för att barium ensamt skall afskiljas äro: att fällningsmedlet tillföres i små portioner och i endast obetydligt öfverskott; att filtreringen företages omedelbart efter utfällningen, och slutligen att man drager försorg om tillräcklig utspädning: åtminstone 200cc vatten på hvarje gram strontiumsulfat. Ett under sådana förhållanden utfördt direkt försök gaf 52,22% Ba och 47,78% Sr i stället för respektive 53,17% och 46,83% ²⁾).

Basiskt kaliumimidosulfonat framställes ur det förut beskrifna neutrala saltet genom behandling med kaliumhydrat. Lämpligast förfares sålunda, att det neutrala saltet i små portioner sättes till en kokande lösning af kaliumhydrat, sålänge något i lösningen upptages. Derefter tillsättes ytterligare en kvantitet kaliumhydrat, tillräckligt stor för att öfverföra det ännu möjligen oförändrade neutrala saltet till basiskt, och lösningen koncentreras genom kokning, till dess en saltskorpa bildas på ytan. Vid afsvålning under jemn omröring afsätter sig det basiska saltet i små korniga kristaller. För att erhålla detsamma rent afhålles den ringa kvantiteten moderlut, saltmassan af-

¹⁾ Analyserna gifva i medeltal: För bariumsaltet: Ba = 40,53%; K = 7,59%; SO³ = 43,02%. För strontiumsaltet Sr = 29,98%; K = 8,96%; SO³ = 49,43%. Man finner sålunda, att analyserna närmast tyda på en formel med 6 at. Ba eller Sr, 4 at. K och 11 mol. SO³.

²⁾ Sedan det på ofvannämnda sätt utfällda bariumsaltet blifvit frånfiltrerad och uttvättadt, löses det i litet saltsyra, hvarefter barium på vanligt sätt bestämmes såsom sulfat. Det i ofvanstående försök utfällda bariumsulfatet var fullkomligt fritt från strontium, hvilket bevisades deraf, att filtratet efter detsamma icke gaf minsta grumling vid tillsats af alkohol.

tvättas lindrigt och löses i sin minsta möjliga mängd varmt vatten. Efter en tid afsätter sig saltet i stora, vattenklara kristaller. Har den använda mängden kaliumhydrat varit för ringa, så erhålles först en kristallisation af svårslösligt, neutralt salt. Detta är också händelsen, om man till full mättning upplöser neutralt kaliumimidofonat i kallt kaliumhydrat. Efteråt utkristalliserar emellertid det basiska saltet.

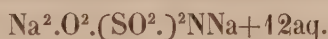
Anal. I. 0,333 gr. af saltet gaf 0,280 gr. $K^2.O^2.SO^2$ motsvarande 0,426 gr. K. 0,598 gr. gaf 0,906 gr. $Ba.O^2.SO^2$ motsvarande 0,344 gr. SO^3 . 0,870 gr. gaf 0,450 gr. AmCl motsvarande 0,0393 gr. N. 0,777 gr. afgaf vid 400^0 0,046 gr. H^2O .

Anal. II. 0,455 gr. af saltet gaf 0,382 gr. $K^2.O^2.SO^2$ motsvarande 0,472 gr. K. 0,650 gr. gaf 0,990 gr. $Ba.O^2.SO^2$ motsvarande 0,340 gr. SO^3 .

Sålunda är saltets procentiska sammansättning:

	Enl. beräkn.		Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
K^3	447,33	37,93	37,84	37,80	37,82
$2SO^3$	460,00	54,72	52,04	52,34	52,16
N	44,00	4,53	4,52		4,52
H^2O	48,00	5,82	5,92		5,92
	309,33	100,00	100,29		100,42

II. Basiskt Natriumimidofonat.



Neutralt natriumimidofonat är, såsom i det föregående blifvit nämdt, ytterst löslöst i vatten, och det skiljer sig derutinnan väsentligen från det neutrala kaliumsaltet, hvilket, som bekant, är särdeles svårslösligt. Det är anmärkningsvärdt, att löslighetsförhållandena med afseende på de basiska salterna äro omvända: det basiska natriumimidofonatet är svårslösligare fastän obetydligt än det motsvarande kaliumsaltet. De båda salterna synas dessutom hafva olika kristallform, likasom också vattenhalten är betydligt skiljaktig.

Det basiska natriumimidofonatets kristallform är särdeles karakteristisk. Det afsätter sig ur vattenlösningen i tunna, vanligen sexsidiga taflo, som hafva en särdeles tydlig genomgång; deras utseende liknar ganska påfallande den vanliga glimmerns.

Kristallerna hafva ofta ytor af 3—4 tums utsträckning i hvardera riktningen. De innehålla 12 mol. kristallvatten, hvilket ytterst lätt afgifves. Sålunda vittra de hastigt i luften. Öfver svatvelsyra afgifva de utan svårighet nästan hela vattenhalten, och vid 100° blifva de vattenfria. — Med afseende på beständighet liknar det ifrågasvarande saltet ganska nära det föregående. Det kan sålunda utan sönderdelning upphettas till ganska hög temperatur och bibehåller sig oförändradt i vattenlösning. Dess lösning reagerar likasom det motsvarande kaliumsaltets mycket starkt alkaliskt.

Basiskt natriumimidofulfonat ger på samma sätt som det basiska kaliumsaltet i de flesta metallsalters lösningar upphof åt fällningar, hvilka äfven i detta fall hufvudsakligen bestå af basiska imidofulfonater. Deras sammansättning skiljer sig så tillvida från de med kaliumsalt åstadkomna, som de endast undantagsvis innehålla något af fällningsmedlets positiva radikal. I de fall, då fällningen visat sig vara fullkomligt amorf, har någon konstant sammansättning hos densamma icke kunnat påvisas.¹⁾

Alldenstund det ifrågasvarande natriumsaltet visat sig vara svårlösligare än det motsvarande kaliumsaltet, kan det framställas derigenom, att en i värme koncentrerad lösning af det senare ämnet försättes med natriumklorid. Vid afsvalning utkristalliserar saltet. — Kokas ammoniumimidofulfonat med en stark lösning af natriumhydrat till dess ammoniakken utdrifvits, så uppkommer likaledes basiskt natriumimidofulfonat. Beqvämast erhållas det derigenom, att man till en med natriumklorid försatt kokande lösning af natriumhydrat sätter neutralt kaliumimidofulfonat. Man bör tillse, att alkalit är närvarande i något öfverskott. Vid afsvalning afsätter sig saltet i tunna lamell- eller bladformiga kristaller, hvilka i allmänhet äro så grupperade, att de innesluta en betydlig mängd moderlut. — Den utkristalliserade saltmassan sönderprässas fullständigt och renas genom omkristallisering.

Anal. I. 0,569 gr. af saltet gaf 0,260 gr. $\text{Na}^2\text{O}^2\text{SO}^2$ motsvarande 0,0842 gr. Na. 0,488 gr. gaf 0,492 gr. $\text{Ba.O}^2\text{SO}^2$ motsvarande 0,169 gr. SO^3 . 0,652 gr. gaf 0,072 gr. AmCl motsvarande 0,0188 gr. N. 2,342 gr. förlorade vid 100° 1,096 gr. H^2O .

Anal. II. 0,638 gr. af saltet gaf 0,295 gr. $\text{Na}^2\text{O}^2\text{SO}^2$ motsvarande 0,0956 gr. Na. 1,294 gr. gaf 1,317 gr. $\text{Ba.O}^2\text{SO}^2$ motsvarande 0,452 gr. SO^3 . 1,032 gr. gaf 0,115 gr. AmCl motsvarande 0,0301 gr. N. 0,860 gr. förlorade vid 100° 0,402 gr. H^2O .

¹⁾ En med ammoniak försatt lösning af ammoniumimidofulfonat ger ofta samma reaktioner med metallsaltens lösningar som det förevarande natriumsaltet, en antydning om, att det neutrala ammoniumsaltet i den ammoniakaliska lösningen öfvergått till basiskt.

Anal. III. 0,734 gr. af saltet gaf 0,342 gr. $\text{Na}^2\text{O}^2\text{SO}^2$ motsvarande 0,444 gr Na. 0,426 gr. gaf 0,434 gr. $\text{Ba.O}^2\text{SO}^2$. motsvarande 0,448 gr. SO^3 . 0,845 gr gaf vid glödning med kopparoxid 22cc.N vid $762^{\text{m.m.}}$ barom. och 8° temp. hvilket vid $760^{\text{m.m.}}$ och 0° motsvarar 24,24cc. torr N eller i vikt 0,0266 gr. 4,580 gr. förlorade vid 400° 0,735 gr. H^2O .

Alltså är saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.			
	Atomvikt.		I.	II.	III.	Medium.
Na^3	69,00	45,03	44,80	44,98	45,12	44,97
2SO^3	160,00	34,86	34,63	34,93	34,74	34,77
N	14,00	3,05	2,88	2,92	3,15	2,98
$12\text{H}^2\text{O}$	216,00	47,06	46,80	46,74	46,52	46,69
	459,00	100,00	99,11	99,57	99,53	99,44

III. Basiskt Bariumimidosulfonat.



Såväl Jaquelin som Voronin omnämner såsom karakteristiskt för ammoniumimidosulfonat, att detsamma i en ammoniakalisk lösning af bariumklorid ger upphof åt en hvit, i syror löslig fällning, hvilken båda anse bestå af ett basiskt bariumsalt. Jaquelin uppgifver för detsamma formeln $3\text{SO}^3\text{,NH}^3\text{,2BaO}$. Voronin förbigår dess sammansättning helt och hållet. — Man finner lätt, att Jaquelins formel är föga förenlig med den för imidosulfonaterna antagna sammansättningen. Under hvilka förhållanden analyserna kunna gifva stöd åt densamma skall nedanför omnämnas.

Det af Jaquelin och Voronin på ofvannämnda sätt erhållna ämnet har utan tvifvel i hufvudsak varit det ifrågavarande basiska bariumimidosulfonatet fastän, som det synes, icke rent sådant. — I ren form är saltet ett i fina nålar kristalliserande ämne, som filtrar sig samman till lätta ullika flockor. Dess utseende påminner om det kristalliserade kalciumsulfatets. Det är mycket svårlösligt i vatten och angripes ytterst lätt af äfven svaga syror under bildning af lösligt neutralt bariumimidosulfonat (se sid. 20). Det är vida beständigare än det neutrala saltet. Det bibehåller sig sålunda osönderdeladt ännu vid 400° och förändras icke i beröring med vatten eller under förvaring. Det innehåller 5 mol. kristallvatten, hvilket så godt som fullständigt afgifves vid 400° .

Basiskt bariumimidosulfonat framställes bäst derigenom, att till en mycket utspädd lösning af bariumklorid sättes basiskt natriumimidosulfonat i små portioner och under stark omröring. Man bör tillse, att bariumkloriden är närvarande i öfverskott. Den i början till utseendet amorfa fällningen öfvergår inom kort till flockiga agregat af fina nålformiga kristaller. Vid användande af tillräckligt utspädda lösningar kan saltet erhållas i kristaller af flera liniers längd. — Det ifrågavarande saltet kan också framställas på den af Jaquelin och Woronin följde vägen, men försöket måste i sådant fall utföras i ett tillslutbart kärl, och de använda lösningarna måste vara kolsyrefria; i annat fall erhålles det åsyftade saltet förorenadt af bariumkarbonat. Den mycket utspädda och svagt ammoniakaliska lösningen af bariumklorid hålles på en rymlig kolf och försättes med en temligen starkt ammoniakalisk lösning af ammoniumimidosulfonat i små portioner och under stark omskakning. — Sedan allt ammoniumsalt är tillsatt, fylles kolfven med kolsyrefritt vatten och korkas. Den uppkomna fällningen uttvättas medelst dekantering, till dess tvättvattnet reagerar neutralt. — Men det på detta sätt erhållna ämnet består af rent basiskt bariumimidosulfonat, *endast för så vidt bariumkloriden har varit närvarande i öfverskott*, och försöket för öfrigt har blifvit utfördt på ofvan beskrifna sätt. Har ammoniumsaltet varit öfverskjutande, så erhålles en fullkomligt amorf produkt af ganska vexlande sammansättning. Under alla förhållanden är emellertid qväfvehalten anmärkningsvärdt förökad och vexer i samma proportion som öfverskottet af användt ammoniumsalt¹⁾. — Jaquelin uppgifver, som nämnt, för det af honom framställda basiska bariumsaltet formeln $3\text{SO}^3, \text{NH}^3, 2\text{BaO}$. Såsom man finner, tillhör denna formel en betydligt qväfverikare kropp än basiskt bariumimidosulfonat. Då Jaquelin dessutom antyder, att det af honom undersökta ämnet varit amorf, så torde det icke vara tvifvel underkastadt, att han erhållit detsamma med användande af öfverskjutande ammoniumsalt. Man finner emellertid, att den af Jaquelin uppgifna formeln, fastän icke tillhörande någon själfständig kemisk förening, likväl erhåller sin enkla förklaring.

¹⁾ Exempelvis kan anföras resultaten af analyserna på ett par med öfverskjutande ammoniumsalt erhållna produkter. I: Ba = 39,13 %; SO^3 = 37,89 %; N = 4,65%. — II: Ba = 42,80 %; SO^3 = 35,21 %; N = 3,80 %. Till I användes större öfverskott af ammoniumsalt än till II. — På hvad sätt det öfverskjutande qväfvet fungerar, är svårt att med säkerhet afgöra. Att det är lösare bundet än det i föreningen normalt ingående bevisas deraf, att det utdrifves vid kokning med kaliumhydrat. Sannolikt förekommer det i ammonium, hvilket fungerar såsom ersatts för barium. — Men finner nemligen, att bariumhalten minskas, i samma mån som qväfvehalten ökas.

Anal. I. 0,358 gr. af saltet gaf vid afdunstning med svafvelsyra och glödning 0,295 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,473 gr. Ba. 0,563 gr. gaf efter dekomposition med alkali-karbonat och -nitrat 0,612 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,240 gr. SO^3 . 4,066 gr. gaf 0,425 gr. AmCl motsvarande 0,0327 gr. N.

Anal. II. 0,498 gr. af saltet gaf vid afdunstning med svafvelsyra och glödning 0,463 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,0958 gr. Ba. 0,388 gr. gaf efter dekomposition med kalium-karbonat och -nitrat 0,423 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,145 gr. SO^3 . 0,644 gr. gaf 0,084 gr. AmCl motsvarande 0,0212 gr. N. 0,290 gr. förlorade vid upphettning till 110° 0,029 gr. H^2O .

Anal. III. 0,440 gr. af saltet gaf vid afdunstning med svafvelsyra och glödning 0,338 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,499 Ba. 0,600 gr. gaf efter dekomposition med kaliumkarbonat och - nitrat 0,650 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,223 gr. SO^3 .

Saltets procentiska sammansättning är sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. anal.			
	Atomvigt.		I.	II.	III.	Medium.
Ba ³	444,00	48,44	48,32	48,38	48,54	48,41
4SO ³	320,00	37,69	37,30	37,37	37,17	37,28
N ²	28,00	3,30	3,07	3,29		3,18
5H ² O	90,00	10,60		10,00		10,00
	849,00	100,00		99,04		98,87

Det kan förtjena anmärkas, att man genom att behandla en lösning af bariumklorid med en ammoniakalisk lösning af neutralt kaliumsalt under inga förhållanden erhåller rent basiskt bariumimidosulfonat. Visserligen uppkommer en fällning, men denna är alltid amorf och innehåller en ganska betydlig men vexlande mängd kalium. Under antagande af att öfverskottet af kväfve i det med öfverskjutande ammoniumsalt erhållna ämnet förekommer såsom ammonium, torde man kunna antaga, att detta ammonium och kalium i förvarande fall fungera på samma sätt. — Det kaliumhaltiga bariumsaltet har för öfrigt både i sammansättning och yttre egenskaper en viss likhet med det förutnämnda ämne, som uppkommer vid tillsatts af basiskt kaliumimidosulfonat till en lösning af bariumklorid¹⁾.

¹⁾ Analysen på ett sådant ur bariumklorid med en ammoniakalisk lösning af neutralt kaliumimidosulfonat erhållet salt af följande: Ba = 31,07 % K = 5,30 % SO^3 = 33,25 %.

IV. Basiskt Strontiumimidosulfonat.



Detta salt är betydligt lösligare än det föregående, fastän det icke desto mindre är ganska svårlöst. Det kristalliserar i väl utbildade, långdraget tillspetsade, nålformiga kristaller. Det synes icke vara isomorft med motsvarande bariumsalt, då kristallvattenhalten är en annan. Kristallvattnet hålles delvis ganska starkt bundet. Vid upphettning till 130° — 140° bortgår $\frac{2}{3}$ deraf (funnet 9,85 % beräknadt 10,01 %), men återstoden kvarhålles, tilldess saltet sönderdelas, då det deltagar i reaktionen vid sulfatbildningen. För öfrigt öfverensstämmer det i anseende till beständighet och andra egenskaper ganska nära med det föregående saltet.

Basiskt strontiumimidosulfonat framställes derigenom, att en lösning af strontiumklorid försättes med basiskt natriumimidosulfonat, då saltet inom kort utkristalliserar. Man bör icke använda alltför koncentrerade lösningar; en alltför stark utspädning bör likaledes undvikas i anseende till det åsyftade saltets löslighet.

I stället för basiskt natriumimidosulfonat kan såsom i föregående fall användas en ammoniakalisk lösning af ammoniumimidosulfonat, men man måste då iakttaga samma försigtighetsmått som vid det motsvarande basiska bariumsaltets framställning. Det är dock utan inflytande på reaktionens gång, om strontiumsaltet är närvarande i öfverskott eller ej. I följd af det basiska strontiumsaltets löslighet uppkommer ingen fällning, då lösningarne blandas, så vida de icke varit temligen koncentrerade. Saltet afskiljes långsamt och i kristaller. Detta förhållande står i särdeles god öfverensstämmelse med den förklaring, vi i det föregående gifvit med afseende på de af Rose uppgifna reaktionerna för "sulphatammon" (se sid. 10).

Anal. I. 0,644 gr. af saltet gaf 0,486 gr. $\text{Sr.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,232 gr. $\text{Sr.O},799$ gr. gaf 1,034 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,354 gr. $\text{SO}^3.0,776$ gr. gaf 0,111 gr. AmCl motsvarande 0,0291 gr. N.

Anal. II. 0,675 gr. af saltet gaf 0,511 gr. $\text{Sr.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,244 gr. $\text{Sr.O},591$ gr. gaf 0,772 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,265 gr. SO^3 .

Om förlusten räknas såsom kristallvatten, är sålunda saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
Sr ³	262,50	36,53	36,02	36,15	36,09
4SO ³	320,00	44,54	44,31	44,84	44,57
N ²	28,00	3,90	3,75		3,75
6H ² O	108,00	15,03	15,92		15,59
	718,50	100,00	100,00		100,00

V. Basiskt Kalciumimidosulfonat.



Detta salt liknar i alla afseenden ganska nära det föregående. Dess löslighet är dock något större. Det innehåller likasom strontiumsaltet 6 mol. kristallvatten hvilket vid upphettning förhåller sig på samma sätt som hos detta senare salt: vid 130°—140° afgifvas 4 mol. (funnet: 11,97 %, beräknadt: 12,25 %) hvaremot 2 mol. kvarhållas och deltaga vid stegrad temperatur i reaktionen vid saltets sönderdelning.

Basiskt kalciumimidosulfonat framställes derigenom, att lösningar af ett kalciumsalt och basiskt natriumimidosulfonat blandas, då det ifrågavarande saltet snart utkristalliserar. I anseende till dess något större löslighet användes mindre utspädda lösningar än i föregående fall. I stället för det basiska natriumsaltet kan äfven här, men med mindre fördel, användes en ammoniakalisk lösning af ammoniumimidosulfonat.

Anal. I. 0,546 gr. af saltet gaf 0,385 gr. Ca.O².SO² motsvarande 0,443 gr. Ca. 0,392 gr. gaf 0,633 gr. Ba.O².SO² motsvarande 0,247 gr. SO³,

Anal. II. 0,639 gr. af saltet gaf 0,450 gr. Ca.O².SO² motsvarande 0,432 gr. Ca. 0,494 gr. gaf 0,789 gr. Ba.O².SO² motsvarande 0,274 gr. SO³.

Alltså är saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
Ca ³	120,00	20,83	20,70	20,66	20,68
4SO ³	320,00	55,56	55,36	55,19	55,28
N ²	28,00	4,86			
6H ² O	108,00	18,75			
	576,00	100,00			

VI. Basiskt Silfverimidosulfonat.



Detta salt är ytterst svårlösligt i vatten, nästan svårlösligare än det basiska bariumsaltet. Det är ganska obeständigt. Vid förvaring bibehåller det sig väl oförändradt, men vid upphettning sönderdelas det lätt. Likasom de basiska imidosulfonaterna i allmänhet är det lösligt i syror. Den erhållna lösningen innehåller naturligtvis neutralt silfverimidosulfonat, hvilket dock inom kort sönderdelas under afskiljande af silfversulfat. — Saltet är färglöst och kristalliserar i ytterst små, mikroskopiska kristaller, som, om de fått afsätta sig ur en tillräckligt utspädd lösning, äro stjernförmigt grupperade och sitta då vanligen fem och fem tillsammans. Saltet innehåller icke kristallvatten.

Basiskt silfverimidosulfonat framställes derigenom, att en mycket utspädd lösning af silfverniträt försättes med basiskt natriumimidosulfonat. Saltet afsätter sig genast såsom en till en början silfverglänsande men inom kort glänslös fällning. Det erhålles i ren kristallinisk form, endast för så vidt silfver varit närvarande i öfverskott, och den använda silfverlösningen varit vederbörligen utspädd (åtminstone 4 liter vatten på hvarje gram silfverniträt). Tillsättes öfverskjutande natriumimidosulfonat, så erhålles en amorf produkt, som är rikare på silfver än det rena saltet.

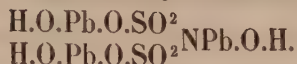
Anal. I. 0,594 gr. af saltet gaf 0,543 gr. AgCl motsvarande 0,386 gr. Ag. 0,604 gr. gaf 0,563 gr. Ba.O².SO² motsvarande 0,493 gr. SO³. 0,872 gr. gaf 0,094 gr. AmCl motsvarande 0,0238 gr. N.

Anal. II. 0,539 gr. af saltet gaf 0,465 gr. AgCl motsvarande 0,350 gr. Ag. 0,432 gr. gaf 0,404 gr. Ba.O².SO² motsvarande 0,438 gr. SO³.

Sålunda är saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
Ag ³	324,00	65,06	64,98	64,94	64,96
2SO ³	460,00	32,43	34,95	34,94	34,95
N	44,00	2,81	2,73		2,73
	498,00	100,00	99,66		99,64

VII. Basiskt Blyimidosulfonat¹⁾.



Den fällning, som enligt Jaquelin uppkommer, då en lösning af basiskt blyacetat försättes med ammoniumimidosulfonat består, såsom dess reaktioner otvifvelaktigt antyda, hufvudsakligen af basiskt blyimidosulfonat. Sammansättningen är dock ganska vexlande. Blyhalten är alltid större än hos ofvanstående salt, och äfven utseendet är ett annat. Jaquelin uppgifver ingen formel för det af honom framställda basiska blysaltet och någon sådan torde icke heller i anseende till den vexlande sammansättningen vara att finna. Fällningar af samma art som den nämnda uppkomma äfven, då lösningen af ett blysalt behandlas med basiskt natriumimidosulfonat.

Det ifrågavarande saltet är så godt som olösligt i vatten. Det är kristalliniskt och skiljer sig derigenom väsentligen från det af Jaquelin framställda ämnet, hvilket är fullkomligt amorft. Kristallerna äro mikroskopiska och hafva hoptryckt prismatisk form. Det är ganska beständigt: det uthärdar en upphettning till 110° utan att undergå någon förändring i anseende till sammansättning. Äfven i beröring med vatten har det visat sig beständigt. Det är ytterst lösligt i syror. Löses det jemnt i ättiksyra, så erhålles vid afdunstning en seg, sirupslik återstod utan spår till kristallinisk textur. Intet blyulfat afskiljes under afdunstningen, så vida icke lösningen innehållit något betydligare öfverskott af syra. Uppslammas saltet i vatten och behandlas med vätesvafva, så erhålles den fria imidosulfonsyran.

Det förevarande basiska blyimidosulfonatet framställles på följande sätt: En mycket utspädd lösning af blyacetat blandas med en lösning af ammoniumimidosulfonat, och till den klara blandningen sättes ammoniak i små portioner och under stark omröring. Vid hvarje tillsatts af ammoniak bildas en hvit, amorf fällning, hvilken till en början helt och hållet upplöses, men som sedermera blir kristallinisk och utgöres då af det ifrågavarande basiska blysaltet. Ammoniak tillföres så länge, som den först bildade mjölkiga fällningen undergår den nämnda förvandlingen, hvilken lätt kan iakttagas med blotta ögat. Har man af förbiseende tillsatt öfverskott af ammoniak, hvilket ger sig tillkänna genom uppkomsten af en konstant amorf fällning, så tillföres ättiksyra droppvis, tills den amorfa delen af fällningen, som först angripes, försvunnit.

¹⁾ Saltet borde rätteligen kallas "basiskt basiskt Blyimidosulfonat," då det är basiskt både såsom imidosulfonat och såsom salt i allmän bemärkelse.

Anal. I. 0,612 gr. af saltet gaf 0,654 gr. $\text{Pb.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,447 gr. Pb. 1,239 gr. gaf 0,697 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,239 gr. SO^3 .

Anal. II. 0,745 gr. af saltet gaf 0,798 gr. $\text{Pb.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,545 gr. Pb. 0,663 gr. gaf 0,367 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,126 gr. SO^3 . 1,541 gr. gaf 0,066 gr. AmCl motsvarande 0,0173 gr. N.

Saltets procentiska sammansättning är följande:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
3Pb	621,00	73,40	73,04	73,15	73,10
2SO ³	160,00	18,91	19,29	19,00	19,15
N	14,00	1,66		1,12	1,12
3H	3,00	0,36			
3O	48,00	5,67			
	846,00	100,00			

Upphettadt till 100° förlorar saltet icke i vikt. Det är detta förhållande, som legat till grund för antagandet, att det icke innehåller kristallvatten. Möjligen skulle den uppställda formeln kunna underkastas en eller annan mindre väsentlig modifikation utan att öfverensstämmelsen med analysens resultat skulle störas, men den ofvan gifna synes i hvarje fall bäst motsvara den funna procentiska sammansättningen och saltets egenskaper för öfrigt.

Alla de följande basiska imidosulfonaterna innehålla qvicksilfver såsom substituent för imidens väte och kunna sålunda sammanfattas under generella formeln $\text{R.O.SO}^2.\text{NHgN.SO}^2.\text{O.R}$. De skilja sig i visst afseende ganska väsentligt från de föregående salterna. De hittills beskrifna basiska imidosulfonaterna äro, såsom vi funnit, utan undantag utmärkta för det synnerligen lösa sammanhanget emellan qväfvet och den vid detsamma ingående positiva radikalen; de äro af denna anledning ytterst lösliga i syror och öfvergå då till neutrala salter. — Här är förhållandet ett annat. Salterna angripas alldeles icke eller åtminstone med en viss svårighet af äfven starka syror. Att de icke dess mindre äro af samma art som de föregående bevisas såväl af deras bildningssätt som af deras reaktioner. Vi finna således, att qvicksilfret bildar basiska imidosulfonater, hvilka i beständighet såsom basiska betydligt öfverträffa motsvarande salter af andra positiva radikaler. — Behöfdes något annat bevis, än det som framgår ur de föregående salternas egenskaper för den åsigten, att i de basiska imidosulfonaterna en tredjedel af den positiva radikalen är

direkt bunden vid qväfve, så skulle ett särdeles kraftigt sådant kunna hemtas ur dessa qvicksilfverbasiska salters jemförsevis stora beständighet, ty qvicksilfret är ju från gammalt känt för sin synnerliga benägenhet att ingå med qväfvet i "kopplad" förening. Med hvilken fasthet qvicksilfret i detta fall hålles bundet bevisas bäst deraf, att den generella formeln R kan representera ganska olikartade positiva radikaler, hvilka utan svårighet och utan någon annan ändring i atomkomplexen kunna utbytas mot hvarandra. Ensamt på grund häraf skulle man kunna frestas till det antagandet, att de qvicksilfverbasiska salterna rätteligen borde betraktas såsom neutrala salter af en själfständig syra, en *qvicksilfverimidosulfonsyra*, $\text{H.O.SO}^2\text{NHgN}^{\text{SO}^2\text{O.H}}\text{SO}^2\text{O.H}$ och en sådan uppfattning vinner ett väsendtligt stöd deruti, att en fri syra af den nämnda sammansättningen verkligen existerar. För att så litet som möjligt störa sammanhanget med de föregående salterna skola vi emellertid i den följande framställningen beskrifva dem såsom basiska imidosulfonater.

De qvicksilfverbasiska imidosulfonaterna skilja sig, som nämdt, från de föregående basiska salterna isynnerhet derigenom, att de äro oangripliga eller åtminstone svårangripliga af syror. Af klorvätesyra sönderdelas de dock alla fastän icke med synnerlig lätthet. Utspädd salpetersyra är utan inverkan. Vätesvafva utfäller qvicksilfret under bildning af neutralt salt, för så vidt icke den jemte qvicksilfret ingående positiva radikalen är fällbar af vätesvafva i sur lösning; är detta händelsen uppkommer den fria imidosulfonsyran. I sitt förhållande för öfrigt, såsom vid upphettning i torr form, vid kokning med syror o. s. v. likna de ganska nära de öfriga imidosulfonaterna. Man finner sålunda i allmänhet, att de qvicksilfverbasiska salterna visserligen betraktade såsom basiska äro beständigare än de föregående, men att de deremot såsom imidosulfonater äro underkastade samma föränderlighet. — Vi hafva i det föregående omnämt, att imidosulfonaternas beständighet i allmänhet är beroende af styrkan hos de ingående positiva radikaler, och detta förhållande framträder särdeles tydligt hos de qvicksilfverbasiska salterna. Sålunda äro salterna med kalium, natrium, barium och strontium utmärkta för en ganska hög grad af beständighet, då deremot de med magnesium, mangan, koppar o. s. v. redan vid förvaring sönderdelas. — Lösligheten hos de qvicksilfverbasiska salterna är ganska vexlande; i allmänhet synas de beständigaste salterna vara de svårösligaste. Bariumsaltet är så godt som olösligt och i följd häraf uppkommer alltid fällning, när helst lösningen af ett bariumsalt sättes till en lösning af basiskt qvicksilfverimidosulfonat. Fällningen bör icke förväxlas med bariumsulfat, hvilket hon i många afseenden liknar, men hvarifrån hon skiljes genom sin löslighet i klorvätesyra. Såsom synnerligen lötlösliga utmärka sig salterna med tung metall.

Qvicksilfverimidosulfonsyra erhålles, om det på sid. 40 beskrifna bariumsaltet behandlas med en lämplig (icke öfverskjutande) mängd utspädd svafvelsyra. Efter frånfiltrering af bildadt bariumsulfat och möjligen öfverskjutande barium-qvicksilfverimidosulfonat erhålles en starkt surt reagerande vätska, som är en vattenlösning af den ifrågavarande syran. Hon är högst obeständig och sönderdelas inom kort under upptagande af vatten i fri svafvelsyra och qvicksilfversulfat. Sönderdelningen påskyndas ganska betydligt genom närvaro af någon främmande fri syra, och man måste därför vid framställningen använda barium-qvicksilfverimidosulfonat, som är fullkomligt fritt från bariumnitrat, hvilket vid ofullständig uttvättning lätt kan ingå såsom förorening. — Qvicksilfverimidosulfonsyran är en ganska stark syra, som under bildning af qvicksilfverbasiskt imidosulfonat utdrifver de flesta andra syror till och med salpetersyra ur deras föreningar. I följd af sin ringa beständighet kan hon icke isoleras ur sin vattenlösning.

VIII. Basiskt Kalium-qvicksilfverimidosulfonat.



Detta salt har i yttersta hand varit utgångspunkten för de öfriga qvicksilfverbasiska salternas framställning. Det är lösligt i vatten. Lösligheten vexer betydligt med temperaturen och synes vara något mindre än det neutrala kaliumimidosulfonats. Lösningen reagerar fullkomligt neutralt, ett ytterligare bevis för, att det vid qväfvat ingående qvicksilfret är bundet med mera styrka än motsvarande positiva radikaler i de föregående basiska imidosulfonaterna. Det kristalliserar i tunna, prismatiska kristaller, som ofta hafva formen af nästan qvadratiske taflor. Får saltet utkristallisera ur en vid vanlig temperatur mättad lösning, så afsätter det sig i ganska stora, isolerade kristaller. Afkyles deremot en i värme koncentrerad lösning, så erhålles det i glänsande fjäderlika kristallgrupperingar, som för blotta ögat hafva ett helt annat utseende än i föregående fall, men som dock under mikroskopet visa sig bestå af tunna, nästan qvadratiske taflor. — Saltet är det beständigaste af alla de qvicksilfverbasiska imidosulfonaterna. Det kan utan sönderdelning upphettas till inemot 200° och bibehåller sig vid vanlig temperatur oförändradt i vattenlösning. Upphettas lösningen till kokning, så sönderdelas saltet fastän mycket långsamt. Tillsats af syra påskyndar sönderdelningen, som försiggår under afskiljande af qvicksilfver-

sulfat. Närvaro af klorvätesyra förhindrar naturligtvis sulfatets utfällning. — Saltet innehåller 4 mol. kristallvatten, hvilka fullständigt afgifvas vid upphettning till 100°.

Basiskt kalium-quick-silfverimidosulfonat kan framställas på flera sätt. Fälld quick-silfveroxid upplöses ganska lätt i en kokande lösning af neutralt kalium-imidosulfonat under bildning af det ifrågavarande saltet. Att på detta sätt framställa det i större mängd är emellertid icke lämpligt, då, för så vidt quick-silfveroxidens inverkan skall fullständigt försiggå, en samtidig bildning af sulfat näppe-ligen kan undvikas. Framställningsmetoden är emellertid af intresse såsom ett ytterligare bevis på den begärlighet, med hvilken quick-silfret bildar basiska imido-sulfonater. Bäst erhålles saltet, om en temligen koncentrerad, varm lösning af quick-silfverklorid försättes med basiskt kaliumimidosulfonat. Quick-silfverkloriden bör vara närvarande i öfverskott. Saltet afskiljes genast såsom en kristallinisk fällning, hvilken efter afsvalning lindrigt uttvättas och renas genom omkristallisering ur varmt vatten. Vid användande af quick-silfverklorid uppkommer under alla förhållanden endast det ifrågavarande saltet. Om man deremot använder ett annat quick-silfver-oxidsalt, t. ex. nitrat, så erhålles aldrig en kaliumhaltig produkt utan endast det på sidan 49 beskrifna rena basiska quick-silfverimidosulfonatet. Detta förhållande äger tydligen sin enkla förklaring i quick-silfrets öfvervägande starka frändskap til klor. — Saltet kan naturligtvis också framställas ur quick-silfverimidosulfonsyra genom neutralisering med kaliumhydrat eller -karbonat.

Anal. I. 0,585 gr. af saltet gaf 0,478 gr. HgS motsvarande 0,153 gr. Hg. 0,585 gr. gaf 0,264 gr. $K^2.O^2.SO^2$ motsvarande 0,149 gr. K. 0,329 gr. gaf 0,394 gr. $Ba.O^2.SO^2$ motsvarande 0,135 gr. SO^3 . 1,620 gr. gaf vid glödning med kopparoxid 57,5cc.N vid 750^{m.m.} barom. och 22° temp. hvilket vid 760^{m.m.} och 0° motsvarar 54,44 cc. torr N eller i vikt 0,0644 gr. 0,499 gr. förlorade vid upphettning till 100° 0,047 gr. H^2O .

Anal. II. 0,800 gr. af saltet gaf 0,243 gr. HgS motsvarande 0,209 gr. Hg. 0,511 gr. gaf 0,613 gr. $Ba.O^2.SO^2$ motsvarande 0,210 gr. SO^3 .

Anal. III. 0,544 gr. af saltet gaf 0,166 gr. HgS motsvarande 0,143 gr. Hg. 0,655 gr. gaf 0,298 gr. $K^2.O^2.SO^2$ motsvarande 0,134 gr. K.

Sålunda är saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.			
	Atomvigt.		I.	II.	III.	Medium.
Hg	200,00	25,76	26,15	26,12	26,29	26,19
4K	456,44	20,15	20,34		20,46	20,40
4SO ³	320,00	41,24	41,03	41,10		41,07
2N	28,00	3,61	3,96			3,96
4H ² O	72,00	9,27	9,42			9,42
	776,44	100,00	100,90			101,04

Det är anmärkningsvärdt, att basiskt kaliumimidosulfonat icke ger någon nämnvärd reaktion med qvicksilfveroxidulsalt.

IX. Basiskt Natrium-qvicksilfverimidosulfonat.



Detta salt liknar till sin allmänna karakter ganska nära det föregående. Förhållandet vid upphettning likasom i vattenlösning är fullkomligt detsamma. Kristallormen synes dock vara en annan och natriumsaltets vattenhalt är högre, ett förhållande, som vi äfven funno gällande med afseende på de basiska rena kalium- och natriumimidosulfonaterna. Vattenhalten, 5 mol., afgifves fullständigt vid upphettning till 400°. Natriumsaltets löslighet synes vara något större än det föregående saltets.

Det förevarande basiska qvicksilfverimidosulfonatet framställes bäst på följande sätt: Basiskt bariumqvicksilfverimidosulfonat sammanrifves med en equivalent mängd natriumsulfat; man använder gerna ett ringa öfverskott af det förra saltet. Här- efter utröres blandningen med vatten och tages på en kolf, som upphettas i vattenbad till 70°—80°. I köld inverka nemligen salterna alldeles icke eller åtminstone ytterst långsamt på hvarandra, men vid upphettning försiggår reaktionen inom kort. Man underlättar inverkan genom flitig omskakning. Efter några minuter affiltreras en liten quantitet af vätskan och pröfvas på svafvelsyra, hvarvid man bör påminna sig, att bariumsalt under alla förhållanden ger fällning i filtratet, ty de lösliga qvicksilfverbasiska salterna gifva med detta reagens upphof åt olösligt bariumqvicksilfverimidosulfonat. Är fällningen fri från svafvelsyra, så måste hon fullständigt lösas vid tillsatts af klorvätesyra (icke salpetersyra). Har reaktionen fullständigt försiggått, så affiltreras det bildade bariumsulfatet, hvarefter det åsyftade saltet inom

kort utkristalliserar. Det är gifvet, att man i förevarande fall kan använda en framställningsmethod liknande den vid föregående salts framställning följda: man försätter en koncentrerad lösning af qvicksilfverklorid med basiskt natriumimidosulfonat. Metoden synes dock vara mindre användbar i anseende till det qvicksilfverbasiska natriumsaltets större löslighet.

Anal. I. 0,796 gr. af saltet gaf 0,250 gr. HgS motsvarande 0,216 gr. Hg. 0,796 gr. gaf 0,306 gr. $\text{Na}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,099 gr. Na. 0,779 gr. gaf 0,989 gr. $\text{Ba}.\text{O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,340 gr. SO^3 . 0,751 gr. förlorade vid upphettning till 100° 0,095 gr. H^2O .

Anal. II. 1,096 gr. af saltet gaf 0,354 gr. HgS motsvarande 0,305 gr. Hg. 1,096 gr. gaf 0,424 gr. $\text{Na}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,137 gr. Na. 0,584 gr. förlorade vid upphettning till 100° 0,073 gr. H^2O .

Saltets procentiska sammansättning är sålunda:

	Enl. beräkn.		Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
Hg	200,00	27,40	27,11	27,83	27,47
4Na	92,00	12,60	12,44	12,50	12,47
4 SO^3	320,00	43,84	43,65		43,65
2N	28,00	3,83			
5 H^2O	90,00	12,33	12,65	12,56	12,60
	730,00	100,00			

I sammanhang med redogörelsen för ofvanstående salt kan det förtjena anmärkas, att det icke lyckats mig att framställa något detsamma motsvarande qvicksilfverbasiskt ammoniumsalt. Behandlas en blandning af ammoniumsulfat och basiskt barium-qvicksilfverimidosulfonat på ofvan beskrifna sätt, så erhålles ett så godt som qvicksilfverfritt filtrat, hvilket vid afdunstning endast afsätter rent ammoniumimidosulfonat.

X. Basiskt Kalium-silfver-qvicksilfverimidosulfonat.



Detta salt uppkommer, då en kall, koncentrerad lösning af basiskt kalium-qvicksilfverimidosulfonat försättes med silfverniträt. Det är mycket svårslösligt i vatten och kristalliserar i ganska väl utbildade, långdraget tillspetsade nålar. Det

är ganska obeständigt, alldenstund det redan vid något öfver 100° sönderdelas. I följd häraf kan vattenhalten icke direkt bestämmas. Vid försiktig upphettning till 100° afgifves något mer än hälften deraf (funnet 3,30 %; beräknadt 3,01 %). Vid stegrad temperatur sönderdelas saltet, hvarvid det återstående vattnet deltagar i reaktionen. Äfven i lösning visar sig saltet obeständigare än de föregående qvicksilfverbasiska imidosulfonaterna.

Man lyckas icke att genom användande af öfverskjutande silfverniträt framställa något rent silfver-qvicksilfverimidosulfonat.

Anal. I. 1,000 gr. af saltet gaf 0,253 gr. HgS motsvarande 0,248 gr. Hg. 1,000 gr. gaf 0,328 gr. AgCl motsvarande 0,247 gr. Ag. 1,000 gr. gaf 0,479 gr. $K^2.O^2.SO^2$ motsvarande 0,0804 gr. K. 0,650 gr. gaf 0,685 gr. $Ba.O^2.SO^2$ motsvarande 0,235 gr. SO^3 .

Anal. II. 0,499 gr. af saltet gaf 0,426 gr. HgS motsvarande 0,409 gr. Hg. 0,499 gr. gaf 0,089 gr. $K^2.O^2.SO^2$ motsvarande 0,0399 gr. K.

Alltså är saltets procentiska sammansättning:

	Enl. beräkn.		Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
Hg	200,00	22,32	24,80	24,84	24,82
2Ag	216,00	24,10	24,70		24,70
2K	78,22	8,73	8,04	8,00	8,02
4 SO^3	320,00	35,71	36,15		36,15
2N	28,00	3,12			
3H ² O	54,00	6,02			
	896,22	100,00			

XI. Basiskt Barium-qvicksilfverimidosulfonat.



I det föregående har blifvit omnämndt, att de lösliga qvicksilfverimidosulfonaterna med bariumsalt gifva upphof åt en fällning, och denna består, såsom nedanför skall visas, under vissa förhållanden af basiskt barium-qvicksilfverimidosulfonat. Saltet är så godt som olösligt i vatten och angripes icke af utspädd salpetersyra. I stark salpetersyra löses det långsamt och i klorvätesyra utan synnerlig svårighet, dock icke med samma lätthet som basiskt bariumimidosulfonat. Det kristalliserar i

mikroskopiska, trubbiga nålar eller långdragna, rhombiska taflor. Upphettas det vid närvaro af vatten med ett lösligt sulfat till 70—80 graders temperatur, så omsätter det sig dermed utan svårighet till andra qvicksilfverbasiska salter. Vid vanlig temperatur synes ingen reaktion försiggå. Med svafvelsyra bildar det qvicksilfverimidosulfonsyra. Saltet är temligen beständigt såväl vid upphettning i torr form som i beröring med vatten. Kristallvattenhalten kan dock icke direkt bestämmas.

Det ifrågavarande saltet framställes enklast derigenom, att en varm, mycket utspädd lösning af basiskt kalium-qvicksilfverimidosulfonat försättes med bariumnitrat. Öfverskott af det ena eller andra ämnet är utan inflytande på saltets bildning, som i följd af sin nästan fullkomliga olöslighet omedelbart afskiljes i form af en tung, fullständigt kristallinisk fällning. Använder man bariumklorid i stället för bariumnitrat, så erhålles ett helt annat resultat. Äfven då uppkommer visserligen en fällning, men denna är endast delvis kristallinisk. Hennes sammansättning är vexlande, och hon är på det hela taget betydligt bariumhaltigare än den i förra fallet erhållna. Hon innehåller äfven en icke oväsentlig mängd kalium. Tillökningen i bariumhalt medför en motsvarande minskning i qvicksilfverhalten. Tillsats af bariumklorid till en lösning af qvicksilfverbasiskt kaliumsalt medför sålunda ett utbyte icke allenast af kalium utan äfven, åtminstone delvis, af qvicksilfver mot barium. Orsaken till, att qvicksilfret i detta fall lemnar sin plats, är naturligtvis att söka i dess öfvervägande starka frändskap till klor. — Alla förhållanden tyda på, att den ifrågavarande fällningen är en blandning af åtminstone två olika kroppar. Den kristalliniska delen deraf är, att dömma af den ganska karakteristiska kristallformen, basiskt barium-qvicksilfverimidosulfonat. Den amorfa eller otydligt kristalliniska delen åter är sannolikt af samma art som den förutnämnda (sid. 24) fällning, hvilken uppkommer, då bariumklorid försättes med en ammoniakalisk lösning af neutralt kaliumimidosulfonat eller med basiskt kaliumsalt. Åtminstone tyda både utseendet och kaliumhalten derpå. — Sättes basiskt kalium-qvicksilfverimidosulfonat till en mycket utspädd och öfverskjutande lösning af bariumklorid, så erhålles en fullkomligt amorf och qvicksilfverfri fällning.

Basiskt barium-qvicksilfverimidosulfonat kan också framställas derigenom, att qvicksilfverimidosulfonsyra sättes till en utspädd lösning af bariumnitrat. Saltet erhålles då i mera utbildade kristaller men blir lätt förorenadt af sulfat.

Anal. I. 1,416 gr. af saltet gaf vid fällning med svafvelsyra 0,570 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,335 gr. $\text{Ba.1,416 gr. gaf 0,287 gr. HgS}$ motsvarande 0,247 gr. $\text{Hg. 1,332 gr. gaf 1,364 gr. Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,468 gr. SO^3 .

Anal. II. 1,243 gr. af saltet gaf vid fällning med svafvelsyra 0,634 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,373 gr. Ba. 1,243 gr. gaf 0,320 gr. HgS , motsvarande 0,276 gr. Hg. 1,206 gr. gaf 1,240 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,426 gr. SO^3 .

Saltets procentiska sammansättning är sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I	II	Medium.
Hg	200,00	21,93	22,13	22,20	22,16
2Ba	274,00	30,04	30,02	30,04	30,02
4 SO^3	320,00	35,09	35,14	35,32	35,23
2N	28,00	3,07			
5 H^2O	90,00	9,87			
	912,00	100,00			

XII. Basiskt Strontium-qvicksilfverimidosulfonat.



Basiskt kalium-qvicksilfverimidosulfonat ger vid behandling med strontiumnitrat ingen fällning, och det förhåller sig alltså derutinnan motsatt bariumnitrat. Inom kort afsätta sig emellertid små, hårda, vattenklara kristaller af ett salt, som visat sig hafva ofvanstående sammansättning. Lösningen af det qvicksilfverbasiska kaliumsaltet bör vara varm och koncentrerad.

Såsom förhållandena vid dess framställning antyda, är det ifrågavarande saltets löslighet ganska betydligt större än det motsvarande bariumsaltets, hvilket det för öfrigt mycket nära liknar. Förhållandet vid upphettning i torr form och i beröring med vatten är detsamma. Likaledes påminner kristallformen om det föregående och vattenhalten är densamma. Uppslammas det, fint fördeladt, i vatten och behandlas med vätesvafva, så erhålles en lösning af neutralt strontiumimidosulfonat, hvilket dock i följd af sin lätta sönderdelbarhet icke kan ur lösningen isoleras.

Anal. I. 1,215 gr. af saltet gaf 0,541 gr. $\text{Sr.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,258 gr. Sr. 1,215 gr. gaf 0,347 gr. HgS motsvarande 0,299 gr. Hg. 1,001 gr. gaf 1,143 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,392 gr. SO^3 .

Anal. II. 2,069 gr. af saltet gaf 0,954 gr. $\text{Sr.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,455 gr. Sr.

Sålunda är saltets procentiska sammansättning:

	Enl. beräkn.		Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
Hg	200,00	24,60	24,61		24,61
2Sr	175,00	21,53	21,24	21,99	21,61
4SO ³	320,00	39,36	39,16		39,16
2N	28,00	3,44			
5H ² O	90,00	11,07			
	813,00	100,00			

Något basiskt kalcium-qvicksilfverimidosulfonat har det icke lyckats mig att framställa. Saltet bör, såsom man kan hafva skäl att antaga, vara jemförelsevis lösligt, och detta är sannolikt orsaken till, att det icke afskiljes, då en lösning af basiskt kalium-qvicksilfverimidosulfonat försättes med kalciumnitrat.

XIII. Basiskt Magnesium-qvicksilfverimidosulfonat.



Alla de föregående qvicksilfverbasiska salterna hafva varit mer eller mindre svårlösliga; detta salt är den första i serien af de lösliga. Dess lösning ger vid afdunstning en syrupstjock vätska, hvilken efter hand stelnar till en stråligt kristallinisk massa. Saltet är högst obeständigt och kan icke ens omkristalliseras utan sönderdelning, för så vidt det icke är alldeles nyberedt. Vid upphettnings sönderfaller det redan före 100° och vattenhalten, 15 mol., kan derför icke direkt bestämmas. Äfven vid förvaring öfvergår det inom kort till sulfat.

Saltet i fråga framställes enligt en method fullkomligt liknande den vid det qvicksilfverbasiska natriumsaltets framställning följda. Man låter en 70°—80° varm lösning af magnesiumsulfat inverka på en equivalent mängd basiskt bariumqvicksilfverimidosulfonat. Sedan reaktionen försiggått affiltreras det bildade bariumsulfatet, och filtratet afdunstas vid en temperatur, som icke öfverstiger 30°. Hela lösningen stelnar då så småningom till en strålig kristallmassa. I följd af saltets stora löslighet bör vid reaktionen emellan sulfatet och det qvicksilfverbasiska bariumsaltet tillsättas endast obetydligt vatten, något som man för öfrigt bör iakttaga äfven vid de följande salternas framställning.

Anal. I. 1,200 gr. af saltet gaf 0,327 gr. HgS motsvarande 0,282 gr. Hg. 1,200 gr. gaf 0,320 $\text{Mg}^2\text{O}^4\cdot\text{P}^2\text{O}^3$ motsvarande 0,0692 gr. Mg. 0,654 gr. gaf 0,697 $\text{Ba.O}^2\text{.SO}^2$ motsvarande 0,239 gr. SO^3 .

Anal. II. 0,848 gr. af saltet gaf 0,224 gr. HgS motsvarande 0,193 gr. Hg.

Alltså är saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
Hg	200,00	23,10	23,50	23,59	23,54
2Mg	48,00	5,54	5,77		5,77
4 SO^3	320,00	36,95	36,71		36,71
2N	28,00	3,23			
15 H^2O	270,00	31,18			
	866,00	100,00			

XIV. Basiskt Zink-qvicksilfverimidosulfonat.



Detta salt framställes genom inverkan af zinksulfat på en equivalent mängd basiskt barium-qvicksilfverimidosulfonat under samma förhållanden som i föregående fall. Till sina allmänna egenskaper liknar det i hög grad det närmast förut beskrifna saltet. Beständigheten är dock ännu mindre. Lösligheten är om möjligt större, men saltet erhålles dock i tydligt kristalliniskt tillstånd.

Anal. I. 1,652 gr. af saltet gaf 0,444 gr. HgS motsvarande 0,354 gr. Hg. 1,652 gr. gaf 0,278 gr. ZnO motsvarande 0,223 gr. Zn. 1,408 gr. gaf 1,079 gr. $\text{Ba.O}^2\text{.SO}^2$ motsvarande 0,370 gr. SO^3 .

Anal. II. 1,474 gr. af saltet gaf 0,368 gr. HgS motsvarande 0,317 gr. Hg.

Fördenskull är saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
Hg	200,00	21,40	21,43	21,51	21,47
2Zn	130,12	13,72	13,50		13,50
4 SO^3	320,00	33,75	33,39		33,39
2N	28,00	2,95			
15 H^2O	270,00	28,48			
	948,12	100,00			

XV. Basiskt Nickel-qvicksilfverimidosulfonat.

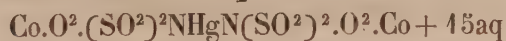
De tunga metallernas qvicksilfverbasiska imidosulfonater äro i allmänhet synnerligen obeständiga. Det förevarande saltet gör dock i viss mån undantag från denna regel: det är åtminstone betydligt beständigare än de två senast beskrifna salterna, hvilka det i andra afseenden ganska nära liknar. Det är dock mindre lättlösligt i vatten och kan erhållas kristalliseradt i stora, ofta tumslånga, väl utbildade, prismatiska kristaller. Det undergår ingen förändring vid förvaring och kan utan sönderdelning omkristalliseras. Upphettadt till något öfver 100° omsätter det sig med 4 mol. af det förhandenvarande kristallvattnet till sulfat, hvarvid färgen öfvergår från smaragdgrön till gulaktig. De öfriga 11 mol. vatten afgifvas. — Saltet framställes genom att låta en lösning af nickelsulfat på förut beskrifna sätt inverka på basiskt barium-qvicksilfverimidosulfonat.

Anal. I. 1,868 gr. af saltet gaf 0,452 gr. HgS motsvarande 0,390 gr. Hg. 1,868 gr. gaf 0,310 gr. NiO motsvarande 0,244 gr. Ni. 1,250 gr. gaf 1,253 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,430 gr. SO^3 .

Anal. II. 1,366 gr. af saltet gaf 0,333 gr. HgS motsvarande 0,287 gr. Hg.

Alltså är saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I	II	Medium.
Hg	200,00	21,37	20,88	21,01	20,95
2Ni	118,00	12,61	13,07		13,07
4 SO^3	320,00	34,19	34,40		34,40
2N	28,00	2,99			
15 H^2O	270,00	28,84			
	936,00	100,00			

XVI. Basiskt Kobolt-qvicksilfverimidosulfonat.

Detta salt ställer sig i de flesta afseenden på öfvergången mellan de förut beskrifna magnesium- och zinksalterna å ena sidan och nickelsaltet å andra, men sluter sig måhända närmast till de båda förstnämnda. Dess löslighet är större än nickel-

saltets, och det afskiljes derföre aldrig ur sin lösning i isolerade kristaller utan erhålles endast i form af sammanhängande, stråligt kristalliniska massor. Vid förvaring sönderdelas det snart, och de ursprungligen klara och djupröda kristallerna blifva då ogenomskinliga och blekröda. Vid upphettning sönderfaller det på samma sätt som nickelsaltet men lättare. — Det uppkommer, då koboltsulfat får inverka på basiskt barium-qvicksilfverimidosulfonat.

Anal. I. 1,055 gr. af saltet gaf 0,260 gr. HgS motsvarande 0,224 gr. Hg. 1,055 gr. gaf 0,350 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,133 gr. Co. 1,139 gr. gaf 1,146 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ motsvarande 0,393 gr. SO^3 .

Anal. II. 0,944 gr. af saltet gaf 0,237 gr. HgS motsvarande 0,204 gr. Hg.

Saltets procentiska sammansättning är sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
Hg	200,00	21,37	21,23	21,61	21,42
2Co	118,00	12,61	12,61		12,61
4SO ³	320,00	34,19	34,50		34,50
2N	28,00	2,99			
15H ² O	270,00	28,84			
	936,00	100,00			

De fyra senast beskrifna qvicksilfverbasiska salterna bilda likasom motsvarande sulfater en ganska naturlig grupp. Kristallvattenhalten är densamma, och salterna äro utan tvifvel isomorfa. Äfven i de flesta andra afseenden stå de hvarandra, såsom vi funnit, ganska nära. — I allmänhet synes man kunna spåra ett visst sammanhang emellan imidosulfonaternas förhållande å ena sidan och de motsvarande sulfaternas å andra.

XVII. Basiskt Mangan-qvicksilfverimidosulfonat.



Likasom mangansulfat såväl i ansende till kristallform som vattenhalt under vanliga förhållanden skiljer sig från de eljest närstående sulfaterna af magnesium, zink etc., så är ock fallet med det basiska mangan-qvicksilfverimidosulfonatet. Dess

lösning öfvergår icke, såsom förhållandet varit hos de närmast förut beskifna salterna, vid afdunstning till en lös, stråligt kristallinisk massa, utan man erhåller i i detta fall en hård, fast sammanhängande kristallkaka, som visar sig vara sammansatt af små, korniga, klara, blekröda kristaller. Likasom kristallformen är skiljaktig, så är också vattenhalten en väsendtligen annan. Saltet är mycket obeständigt och sönderdelas redan vid förvaring, hvarvid kristallerna blifva ogenomskinliga och färglösa. Dess lösning afsätter, såsom ofta fallet är med mangansalter, i beröring med luften en ringa mängd mangansuperoxidhydrat. — Saltet erhålles genom att på förut beskifna sätt behandla en blandning af mangansulfat och basiskt barium-qvicksilfverimidosulfonat.

Anal. I. 0,645 gr. af saltet gaf 0,176 gr. HgS motsvarande 0,152 gr. Hg. 0,645 gr. gaf 0,119 gr. Mn^3O^4 motsvarande 0,0857 gr. Mn. 0,872 gr. gaf 0,965 gr. $Ba.O^2.SO^2$ motsvarande 0,331 gr. SO^3 .

Anal. II. 0,729 gr. af saltet gaf 0,203 gr. HgS motsvarande 0,175 gr. Hg.

Fördenskull är saltets procentiska sammansättning.

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I	II	Medium.
Hg	200,00	23,87	23,57	24,01	23,79
2Mn	110,00	13,13	13,29		13,29
4SO ³	320,00	38,18	37,96		37,96
2N	28,00	3,34			
10H ² O	180,00	21,48			
	838,00	100,00			

XVIII. Basiskt Kadmium-qvicksilfverimidosulfonat.



Detta salt är temligen beständigt: det sönderdelas åtminstone icke vid förvaring såsom förhållandet varit med flertalet af de närmast föregående. Vid upphettning sönderdelas det dock lätt, och vattenhalten kan derföre icke direkt bestämmas. Det är mycket lösligt men icke i så hög grad som magnesium- eller zinksaltet. Dess lösning afsätter vid stark afdunstning en temligen hård kristallkaka, hvars utseende påminner om det föregående saltets. — Det erhålles vid inverkan af kadmiumsulfat på en equivalent mängd basiskt barium-qvicksilfverimidosulfonat.

Anal. I. 0,618 gr. af saltet gaf 0,150 gr. HgS motsvarande 0,129 gr. Hg.
0,618 gr. gaf 0,180 gr. CdS motsvarande 0,140 gr. Cd.

Anal. II. 0,912 gr. af saltet gaf 0,217 gr. HgS motsvarande 0,187 gr. Hg.

Saltets procentiska sammansättning är alltså:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
Hg	200,00	20,24	20,87	20,50	20,68
2Cd	224,00	22,67	22,65		22,65
4SO ³	320,00	32,39			
2N	28,00	2,84			
12H ² O	216,00	21,86			
	988,00	100,00			

XIX. Basiskt Koppar-qvicksilfverimidodisulfonat.



Med afseende på löslighet ställer sig det förevarande saltet vid sidan af de motsvarande magnesium- och zinksalterna, då det liksom dessa är ytterst lättlösligt. Kristallformen är dock betydligt skiljaktig. Vid stark afdunstning afsätter saltets lösning ogenomskinliga, blekblåa, vårtformigt grupperade kristaller af mycket löst sammanhang. Det är högst obeständigt. Vid förvaring blir det snart fuktigt och sönderdelas inom kort. Vid upphettning sönderfaller det redan vid ganska låg temperatur. Kristallvattenhalten kan icke direkt bestämmas. — Saltets framställningssätt liknar fullkomligt de närmast förut beskrifna salternas.

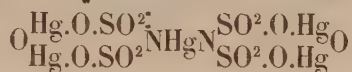
Anal. I. 0,727 gr. af saltet gaf 0,183 gr. HgCl² motsvarande 0,155 gr. Hg. 0,727 gr. gaf 0,124 gr. CuO motsvarande 0,0966 gr. Cu.

Anal. II. 0,970 gr. af saltet gaf 0,235 gr. HgCl² motsvarande 0,200 gr. Hg.

Sålunda är saltets procentiska sammansättning:

	Enl. beräkn.		Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
Hg	200,00	24,17	24,32	20,62	20,97
2Cu	426,80	43,42	43,27		43,27
4SO ³	320,00	33,87			
2N	28,00	2,96			
15H ² O	270,09	28,58			
	944,80	100,00			

XX. Basiskt Qvicksilfverimidosulfonat¹⁾.



I det föregående (sid. 40) har blifvit omnämndt, att man genom att försätta en lösning af basiskt kaliumimidosulfonat med qvicksilfveroxidnitrat icke erhåller basiskt kalium-qvicksilfverimidosulfonat utan en fullkomligt kaliumfri produkt. Denna kropp har i hufvudsak visat sig vara af ofvanstående sammansättning.

Saltet i fråga är så godt som olösligt i vatten. Det kristalliserar i mikroskopiska, korniga, färglösa kristaller. Det är ganska beständigt såväl i beröring med vatten som vid upphettning i torr form och bibehåller sig fullkomligt oförändradt vid förvaring. Det angripes med svårighet af utspädd salpetersyra. Då det icke förlorar i vikt eller undergår någon sönderdelning vid upphettning till 110°, kan det med skäl anses vattenfritt, och detta förhållande har, förutom analogien med det förut (sid. 33) beskrifna blysaltet, utgjort det förnämsta skälet för uppställandet af den ofvanstående rationella formeln.

Det ifrågavarande saltet kan, såsom antydt, framställas derigenom, att en lösning af basiskt kaliumimidosulfonat försättes med qvicksilfveroxidnitrat, men det blir under sådana förhållanden lätt förorenadt af basiskt nitrat eller qvicksilfveroxid. Bäst erhålles det, om en mycket utspädd lösning af basiskt kalium-qvicksilfverimidosulfonat blandas med en icke alltför sur lösning af qvicksilfveroxidnitrat. Saltet utfaller genast i fint fördelat, fullkomligt kristalliniskt tillstånd.

¹⁾ Med afseende på benämningen se anm. till basiskt blyimidosulfonat.

Anal. I. 1,023 gr. af saltet gaf 0,863 gr. HgS motsvarande 0,744 gr. Hg. 0,786 gr. gaf 0,533 gr. Ba.O².SO² motsvarande 0,183 gr. SO³.

Anal. II. 0,579 gr. af saltet gaf 0,490 gr. HgS. motsvarande 0,422 gr. Hg. 0,694 gr. gaf 0,463 gr. Ba.O².SO² motsvarande 0,159 gr. SO³.

Saltets procentiska sammansättning är fördenskull:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt.		I.	II.	Medium.
5Hg	4000,00	72,46	72,73	72,88	72,80
4SO ³	320,00	23,19	23,28	23,04	23,15
2N	28,00	2,03			
2O	32,00	2,32			
	4380,00	100,00			

Det är anmärkningsvärdt, att qvicksilfveroxidulnitrat icke ger någon synbar reaktion med en lösning af basiskt kalium-qvicksilfverimidosulfonat. Lemnas blandningen att stå i luften, så utfaller, i följd af oxidation, efter hand det ofvan beskrifna saltet.

Såsom i det föregående blifvit nämdt, är det neutrala kaliumimidosulfonatet identiskt med Claus' disulfammonsyrade kali, och vi skola nu tillse, på hvad sätt detta förhållande kan komma att inverka på den af Claus för vissa andra hithörande kroppar antaga konstitutionen. För detta ändamål skola vi först lemna några allmänna underrättelser om de i inskränkt bemärkelse så kallade svafvelqväfsyrate salterna eller de kroppar, som uppkomma vid svafvelsyrlighets och salpetersyrlighets inverkan på hvarandra vid närvaro af en stark bas, företrädesvis kali.

Det var, som bekant, Fremy¹⁾, som omkring 1845 först framställde dessa kroppar. Han uppgifver icke mindre än 9 eller 10 olika ämnen, som alla uppkomma genom svafvelsyrlighets inverkan på salpetersyrlighet i alkalisk lösning. De uppställda formlerna äro alla så godt som empiriska, men flera bland dem synas icke desto mindre vara ganska invecklade. Några äro utan tvifvel felaktigt bestämda, ett förhållande, som lätt erhåller sin förklaring dels deri, att många bland svafvelqväfsyrorernas salter i följd af sin lätta sönderdelbarhet äro svåra att framställa i ren form och dels deri, att den för alla dessa kroppar högst väsentliga syrehalten naturligen endast kunnat bestämmas indirekt eller såsom förlust och således kunnat

2) Ann. d. Ch. u Ch. B. 56 s. 315.

utfalla något godtyckligt. Härtill kommer dessutom den omständigheten, att Fremy enligt sin egen uppgift icke hade någon som helst föreställning om arten af de ifrågavarande kropparnas sammansättning.

Efter Fremy hvilade undersökningarna om svafvelqväfvesyrorna ända till 1869, då de först upptogos af Claus och Koch gemensamt¹⁾ och sedan fullföljdes af Claus ensam²⁾. Undersökningarna synas vara högst detaljeradt utförda. Resultaten deraf stå emellertid ofta i en alltför skarp motsats till af Fremy uppgifna fakta för att kunna anses vara afgjort vederläggande; utan tvifvel hafva någon gång olika kroppar blifvit ansedda för att vara en och samma. Frågan synes sålunda ännu äfven i rent praktiskt afseende vara temligen outredd. — Beträffande de ifrågavarande kropparnas konstitution anför Claus hufvudsakligen följande: Svafvelqväfvesyrornas salter kunna uppställas i tre grupper: 1:mo *sulfammonsyrade salter*, hvilka innehålla fematomigt qväfve förenadt dels med väte och dels med komplexen $K.O.SO^2$ ³⁾ 2:do *Sulfoxyazosyrade salter*, hvilka äfvenledes innehålla fematomigt qväfve men förenadt, förutom med komplexen $K.O.SO^2$, åtminstone delvis med syre; 3:o *Sulfaminsyrade salter* innehållande treatomigt qväfve. Endast ett enda salt anföres såsom tillhörande den sistnämnda gruppen. Man finner sålunda, att Claus anser qväfvet i svafvelqväfvesyrorna med afgjord förkärlek verka fematomigt, ett antagande, som åtminstone hvad de sulfammonsyrade salterna beträffar, icke synes fullkomligt väl öfverensstämma med qväfvets vanliga natur. — Det är med den första af de nämnda grupperna, som imidosulfonaterna komma att stå i närmaste sammanhang.

Sulfammonsyrorna synas vara de mest regelbundet uppträdande svafvelqväfvesyrorna. Salter af desamma uppkomma sålunda i större eller mindre mängd närhelst svafvelsyrlighet och salpetersyrlighet inverka på hvarandra vid närvaro af kali. I största mängd erhållas de, om en vattenlösning af kaliumsulfid i öfverskott blandas med kaliumnitrit. Under frigörande af kaliumhydrat utfaller då fina

nålformiga kristaller af *Tetrasulfammonsyradt kali* $K.O.SO^2$
 $K.O.SO^2NH$. Detta salt be-
 $K.O.SO^2$

skrifves såsom högt obeständigt särskildt vid behandling med vatten och kan i följd deraf endast genom pressning befrias från vidhängande moderlut. I torr form och

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. B. 152 s. 355.

²⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. B. 158 ss. 153 och 194.

³⁾ Endast de förevarande syrnas salter med kalium hafva blifvit undersökta.

ännu lättare i beröring med vatten öfvergår det under afskiljande af surt kalium-
 K.O.SO^2
sulfat till *Trisulfammonsyrdt kali* $\text{K.O.SO}^2\text{NH}^2$ enligt reaktionsformeln: $\text{H}^2\text{O} + \text{K}^4.\text{O}^4.$
 K.O.SO^2

$(\text{SO}^2)^4\text{NH} = \text{K.O.SO}^2.\text{O.H.} + \text{K}^3.\text{O}^3.(\text{SO}^2)^3\text{NH}^2$. Detta salt är betydligt beständigare än det föregående. Det kan sålunda utan sönderdelning omkristalliseras ur vattenlösning. Kristallformen öfverensstämmer fullkomligt med det tetrasulfammonsyrade kalits. Behandlas det med varmt vatten, helst under tillsatts af några droppar syra, så öfvergår det under afskiljande af ännu en mol. surt kaliumsulfat till det sista och beständigaste af de sulfammonsyrade salterna, till *Disulfammonsyrdt kali* $\text{K.O.SO}^2\text{NH}^3$. Då detta salt är identiskt med neutralt kaliumimidosulfonat, förbigå vi Claus' beskrifning derpå, alldenstund densamma i allt väsentligt öfverensstämmer med den på sid. 46 lemnade¹⁾.

Vi hafva i inledningen sökt att gentemot de af Woronin framställda åsigtarna framhålla giltigheten af generella formeln $\frac{\text{R.O.SO}^2}{\text{R.O.SO}^2}\text{NH}$ för de i det föregående beskrifna neutrala salterna; några särskilda bevis för samma formels berättigande gentemot den af Claus för disulfammonsyrdt kali uppgifna sammansättningen $\frac{\text{K.O.SO}^2}{\text{K.O.SO}^2}\text{NH}^3$ torde väl knappast behöfva anföras. Den rent kvantitativa skillnaden emellan formelerna belöper sig på endast 2 at. väte och riktigheten af den ena eller andra kan sålunda svårigen förmedelst analys afgöras. Men i sjelfva bildningssättet för imidosulfonaterna ligger snart sagdt omöjligheten af Claus formel i öppen dag; ty man finner lätt, att endast genom en exempellöst abnorm reaktion skulle vid inverkan af H^3N på $\text{H.O.SO}^2\text{Cl}$ ett salt sammansatt analogt med disulfammonsyrdt kali kunna uppkomma. De skäl som förmått Claus till uppställandet af den nämnda formeln synas uteslutande vara hemtade från det disulfammonsyrade kalits uppgifna förhållande till det tetrasulfammonsyrade och hvilar sålunda i hvarje fall på den ganska hypothetiska formeln för detta senare salt. För öfrigt tala vissa af Claus sjelf

¹⁾ Mot en af de hos Claus anförda reaktionerna för disulfammonsyrdt kali måste jag dock bifoga en anmärkning. Claus uppgifver nemligen, att ur en i värme mättad lösning af disulfammonsyrdt kali utfälles saltet i form af "iriserande kristallblad" vid tillsatts af ett par droppar kalilösning. Med kännedom om kaliumimidosulfonatens löslighetsförhållanden inser man lätt osannolikheten af denna reaktion. Ty vid tillsatts af kalilösning bildas ju basiskt kaliumimidosulfonat, hvilket är betydligt *lösligare* än det ursprungliga neutrala saltet. — Upprepade direkta försök utförda på enligt olika metoder framställt neutralt kaliumimidosulfonat hafva icke heller gifvit någon bekräftelse åt den af Claus uppgifna reaktionen.

akttaga reaktioner afgjort emot den af honom antagna formeln. Så uppgifves, att disulfammonsyradt $\frac{2}{3}$ kali vid kokning i vattenlösning och lättast vid närvaro af fri syra sönderdelas så, att under upptagande af vatten svaflet fullständigt öfverföres till svafvelsyra och qväfvet till ammoniak, en iakttagelse, som fullkomligt öfverensstämmer med hvad som i det föregående blifvit anfördt icke allenast om det neutrala kaliumsaltet utan om imidosulfonaterna i allmänhet. Men huru är en sådan reaktion förenlig med den uppgifna formeln? Är denna riktig, och det ingående svaflet och qväfvet, såsom verkliga förhållandet är, vid upptagande af vatten öfverföras till respektive svafvelsyra och ammoniak, så måste nödvändigt en vätgasutveckling ega rum, ty $K^2.O^2.(SO^2)^2NH^3 + 2H^2O = 2(K.O.SO^2.O.H) + H^3N + H^2$, en reaktion, som nästan nekar sig sjelf, och som för öfrigt saknar allt stöd hos erfarenheten i detta särskilda fall. Snarare vore det då tänkbart, att det enligt förra reaktionsformeln frigjorda vätet oxiderades på svafvelsyrans bekostnad till vatten: $K^2.O^2.(SO^2)^2NH^3 + 2H^2O = K.O.SO^2.O.H + K.O.SO.O.H + H^3N + H^2O$. Men i sådant fall skulle hälften af svaflet öfvergå till svafvelsyrlighet, hvilket dock strider mot såväl Fremys och Claus' egna som mot mina iakttagelser. Den ifrågavarande reaktionen är deremot fullkomligt förenlig med den för imidosulfonaterna antagna konstitutionen: $K^2.O^2.(SO^2)^2NH + 2H^2O = 2(K.O.SO^2.O.H) + H^3N = K.O.SO^2.O.H^4N + K.O.SO^2.O.H$. — Man torde derföre på goda grunder kunna anse formeln $K^2.O^2.(SO^2)^2NH$ för det disulfammonsyrade kalit såsom den riktigare.

Anse vi nu denna fråga afgjord, så återstår att tillse, på hvad sätt den förändrade uppfattningen af det disulfammonsyrade kalits sammansättning kan komma att inverka på formlerna för de öfriga sulfammonsyrornas salter. — Med afseende på det trisulfammonsyrade erbjuder saken inga svårigheter. Då detta salt vid behandling med vatten under afgifvande af surt kaliumsulfat öfvergår till disulfammonsyradt kali, så måste tydligen dess formel i enlighet med de uttalade åsigtorna om detta senare salt vara $K^3.O^3.(SO^2)^3N$, ty $K^3.O^3.(SO^2)^3N + H^2O = K.O.SO^2.O.H + K^2.O^2.SO^2.NH$. Denna formel motsvarar ock fullkomligt saltets öfriga reaktioner. — Med afseende på det tetrasulfammonsyrade kalit gestaltar sig saken betydligt mera inveckladt. Antages detsamma, enligt Claus' uppgift, innehålla 4 at. qväfve på 4 at. svafvel fungerande på samma sätt som i de öfriga sulfammonsyrade salterna, så är en formel med treatomigt qväfve nästan otänkbar. Den enda antagliga måste under sådana förhållanden vara den af Claus uppställda. Men denna formel ställer sig i afgjord opposition emot den såsom riktig framhållna uppfattningen af tri- och disulfammonsyradt kali. Det ifrågavarande saltet öfvergår nemligen, enligt uppgift, vid behandling med vatten under successivt afgifvande af surt kaliumsulfat

till de båda sistnämnda. Men att med formlerna $K^2.O^2.(SO^2)^2NH$ och $K^3.O^3.(SO^2)^3N$ för respektive di- och trisulfammonsyradt kali och formeln $K^4.O^4.(SO^2)^4NH$ för tetrasulfammonsyradt tänka sig dylika reaktioner är omöjligt. Förefinnes sålunda det af Claus uppgifna förhållandet mellan de tre antagna sulfammonsyrade kalialternerna, så måste de af oss uppställda formlerna falla. Skola de bibehållas — och vi hafva i det föregående anført de talande skälen därför — så måste det tetrasulfammonsyrade kalits ställning gentemot de öfriga sulfammonsyrade kalialternerna vara en annan, än den af Claus uppgifna. Vi skola, följande Claus' egna uppgifter, något närmare skärskåda det ifrågavarande saltets natur.

Det tetrasulfammonsyrade kalit är en synnerligen illa karakteriserad kropp och skiljer sig, såsom vi skola finna, egentligen endast i ett afseende från det till sina egenskaper tenligen skarpt markerade trisulfammonsyrade saltet. Hvad först och främst beträffar den i analyserna funna procentiska sammansättningen, så passar densamma nästan lika väl in på ett salt af det senares formel som af det förras. Beräknadt på vattenfritt salt innehåller nemligen:

Tetrasulfammons. kali		Tetrasulfammons. kali	Trisulfammons. kali
enl. beräkn.		enl. anal.	enl. beräkn.
K	31,77	32,5	31,36
H	0,20		0,53
N	2,85	3,0	3,75
S	26,07	25,2	25,73
O	39,11		38,63

Äfven kristallvattenhalten är liknande. Man finner sålunda, att de anförda analyserna ingalunda kunna hafva något gifvet afgörande i fråga om det tetrasulfammonsyrade kalits sjelfständiga ställning vid sidan af det trisulfammonsyrade. De enda analytiska bestämningar, som skulle kunna vara af vikt i detta afseende vore omsorgsfullt utförda qväfvebestämningar. Men endast en sådan finnes anförd, och denna har utfallit för högt. Metoden för dess utförande är icke angifven. Det kan förtjena anmärkas, att de båda vid trisulfammonsyradt kali anförda qväfvebestämningarne utfallit för lågt (3,70 % och 3,46 % i stället för 3,75 %). Lägges nu härtill — och detta är af icke ringa vikt — att kristallformen för de båda ifrågavarande salterna är fullkomligt densamma, så kan man lätt bringas på tron, att det s. k. tetrasulfammonsyrade kalit i grunden ingenting annat är än trisulfammonsyradt. Det enda, som synes tala emot en sådan åsigt är det förra saltets uppgifna mindre beständighet såväl i torr form som i beröring med vatten. Kunde detta förhållande, äfven med antagande af, att de båda salterna i sjelfva verket

äro identiska, erhålla en förklaring, så skulle, då antagandet af ett tetrasulfammonsyradt kali står i strid med den såsom riktig bevisade uppfattningen af disulfammonsyradt kali, tillvaron af det ifrågavarande saltet såsom själfständig kemisk förening med fog kunna betviflas. Förklaringen är måhända icke lätt att gifva, men vi vilja dock göra ett försök dertill.

Såsom ofvan blifvit nämdt, framställes det tetrasulfammonsyrade kalit derigenom, att temligen koncentrerade lösningar af kaliumsulfid och -nitrit blandas. Under värmeutveckling och frigörande af kaliumhydrat afsätter sig saltet inom kort i fint fördelat, kristalliniskt tillstånd. I följd af sin lätta sönderdelbarhet vid beröring med vatten kan det endast genom pressning mellan linne befrias från sin moderlut. Att den på detta sätt erhållna kroppen kommer att såsom förorening innehålla större eller mindre mängder af de i moderluten förekommande ämnena ligger i sakens natur. Bland dessa ämnen finnes ett, hvars närvaro möjligen skulle kunna lemna den sökta förklaringen: det är *kaliumnitrit*. Fremy uppgifver nemligen, att en äfven ringa mängd fri salpetersyrighet har egenheten att genast sönderdela de svafvelqväfvesyrade salterna. Trisulfammonsyradt kali sönderfaller, särdeles vid behandling med vatten, fastän temligen långsamt under afskiljande af surt kaliumsulfat. Finnes nu kaliumnitrit närvarande, så utvecklas naturligtvis salpetersyrighet, hvilken, som nämdt, i hög grad kan påskynda sönderdelningen. Sålunda bör ett af kaliumnitritförorenadt trisulfammonsyradt kali förhålla sig så som det s. k. tetrasulfammonsyrade. Ett slags stöd vinner denna åsigt i Claus' uppgift, att man säkrast erhåller det ifrågavarande saltet om man, innan ännu reaktionen emellan kaliumsulfid och -nitrit försiggått, frånskiljer och utpressar de afsatta kristallerna. Under sådana förhållanden kommer utan tvifvel en ganska anmärkningsvärd mängd kaliumnitrit att förorena den erhållna produkten. — En annan förklaringsgrund för den lätta sönderdelbarheten hos det först erhållna sulfammonsyrade saltet vore det icke osannolika antagandet, att vid sidan af detsamma bildades en om ock ringa mängd sulfoxyazosyradt salt. Sådana salter bildas åtminstone vid alla andra former af reaktionen emellan svafvelsyrlighet och salpetersyrighet, såsom då svafvelsyrlighet inledes i en kall eller varm alkalisk lösning af kaliumnitrit o. s. v. Visserligen uppgifves, att vid sammanblandandet af kaliumsulfid och -nitrit salter af denna art icke uppkomma, men afgörande bevis för ett sådant påstående torde vara svåra att finna. Skulle emellertid det antagandet, att en obetydlig mängd sulfoxyazosyradt salt förorenade den vid den ofvannämnda reaktionen erhållna produkten vara berättigadt, så är dess egenhet att lätt afskilja surt kaliumsulfat mycket förklarlig, ty denna egenskap synes regelrätt tillkomma de sulfoxyazosyrade salterna.

Enligt såväl den ena som andra af de framställda åsigtorna skulle sålunda tetrasulfammonsyradt kali vara ingenting annat än trisulfammonsyradt, förorenadt af någon qväfvets syreförening. Efter hvad som i det föregående blifvit anfördt är det emellertid tydligt, att för hållbarheten af denna åsigt mängden af föroreningen behöfver vara endast helt ringa. Ty är blott det hufvudsakliga initiativet till sönderdelning, d. v. s. till afskiljande af surt kaliumsulfat gifvit, så kan densamma af sig själf fortgå, alldenstund de sulfammonsyrade salterna, och särskildt det trisulfammonsyrade, ganska lätt sönderfalla vid närvaro af syra. Detta förhållande förklarar, att man kunnat förbise närvaron af någon qväfvets syreförening i den såsom tetrasulfammonsyradt kali betecknade kroppen; sådant har åtminstone fallet varit med Claus. Emellertid anmärker Fremy i beskrifningen på det af honom så kallade "sulfammonsyrate kalit" — en kropp, som såväl till uppgifven sammansättning som i sitt förhållande vid behandling med vatten öfverensstämmer med Claus' tetrasulfammonsyrate — att detta salt vid upphettning i torr form afgifver röda ångor, hvilket vore omöjligt, om icke qväfvet redan i det upphettade ämnet vore förenadt med syre. Denna reaktion ger sålunda ett stöd åt de i det föregående gjorda antagandena.

De ofvan gifna förklaringarna med afseende på det tetrasulfammonsyrate kalit må nu anses giltiga eller ej, faktiskt synes dock alltid vara, att detta salt på temligen lösa grunder tilldelats egenskaperna af en själfständig kemisk förening. Ty att erhålla detsamma rent med det af Claus uppgifna förfaringsätt är omöjligt. Men härmed är också möjligheten att genom analytiska bestämningar afgöra dess själfständiga ställning borta, ty såsom blifvit visadt, är skillnaden emellan det tri- och tetrasulfammonsyrate kalits procentiska sammansättning synnerligen ringa. Att låta afgörandet bero på så godt som endast relativa olikheter i reaktioner torde med skäl kunna dragas i betänkaude, då dessa olikheter dock *kunna* vara naturliga följder af ingående föroreningar. I alla händelser synes det tetrasulfammonsyrate kalits ställning såsom själfständig kemisk förening vara tillräckligt tveifvelaktig, för att icke dess uppgifna sammansättning skall kunna utöfva något inflytande på den för disulfammonsyradt kali uppställda formeln $K^2.O^2.(SO^2)^2NH^1$.

¹⁾ Det kan förtjena anmärkas, att Mendeleeff (Berl. Ber. B. 3, s. 872) i sammanhang med redogörelsen för sina undersökningar om polythionsyrorna föreslår formlerna $H.O.SO^2NH^2$, $H^2.O^2.(SO^2)^2NHH$, $^3.O^3.(SO^2)^3N$ för de tre antagna sulfammonsyror utan att likväl grunda desamma på experimentell väg. Det behöfver väl knappast anmärkas, att den första af dessa, som det synes, på fri hand uppgjorda formler fullkomligt strider mot hvilken som helst af de sulfammonsyrate salternas funna procentiska sammansättning. De båda öfriga sammanfalla med de af oss för di- och trisulfammonsyra uppställda, men kunna icke, såsom Mendeleeff synes mena, tillhöra tri- och tetrasulfammonsyra.

Likasom sulfammonsyrorna äro de mest regelbundet uppträdande svafvelqväfsyrorna, så äro de också de bäst kända. De öfriga båda af Claus uppställda grupperna af hithörande kroppar äro ännu till stor del obetydligt bekanta, och formlerna för äfven de mest studerade bland dem synas vara högligen hypothetiska. Då således förhållandet emellan de olika hufvudgrupperna af svafvelqväfsyror tillsvicare är outredt, kan man icke med någon säkerhet afgöra, i hvad mån den förändrade uppfattningen af de sulfammonsyrade salterna kan komma att inflyta på formlerna för svafvelqväfsyrorna i sin helhet. Då emellertid sammansättningen $K^2.O^2.(SO^2)^2NH$ för Claus' disulfammonsyrade kali väl näppeligen kan betviflas, har man dock vunnit en fast utgångspunkt för frågans slutliga utredande.
